

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-509265

(43) 公表日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 2 2 C 21/00		9269-4K	C 2 2 C 21/00	E
B 2 2 D 11/00		9264-4K	B 2 2 D 11/00	N
B 2 3 K 20/00	3 6 0	7425-4E	B 2 3 K 20/00	3 6 0 B
		7425-4E		3 6 0 J
B 3 2 B 15/01		7148-4F	B 3 2 B 15/01	F

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-514108  
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)3月30日  
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)6月9日  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 3 / 0 2 9 2 4  
 (87) 国際公開番号 W O 9 4 / 1 3 4 7 2  
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)6月23日  
 (31) 優先権主張番号 0 7 / 9 8 9 , 2 0 5  
 (32) 優先日 1992年12月10日  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 アルミナム カンパニー オブ アメリカ  
 アメリカ合衆国15219 ペンシルバニア州、  
 ビッツバーグ、アルコア ビルディング  
 1501  
 (72) 発明者 バビッチ、ケビン エス。  
 アメリカ合衆国 17042 ペンシルバニア  
 州レバノン、ステイト ドライブ 300、  
 アルコア レバノン ワークス 気付  
 (74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クラッド金属製品および製造方法

## (57) 【要約】

複合金属製品は圧延鋳造アルミニウム合金心材およびその心材に結合された充填材を含む。充填材で結合された組立体はこの製品から、充填材が結合部に流れ込むまで充填材を加熱し、次に充填材を結合部の中で凝固させる。複合材製品は幾つかの方法で作られ、この方法には圧延鋳造装置のローラーで積層させること、および圧延鋳造装置の出口側での積層または熱スプレーが含まれる。本発明は更に、複合材のクラッドの比率を変化させるために角度のある圧延方法が提供され、またアルミニウム-珪素ろう付け合金を有するろう付けシートクラッドの心材として有用な高マンガンアルミニウム合金を提供する。

## 【特許請求の範囲】

1. アルミニウム合金心材および該心材に結合されたクラッドで構成された金属製品であって、

(a) 2平方マイクロメートルより小さい平均対数面積を有して本質的に単峰性の粒子寸法分散を有する粒子を含有する心材、

(b) クラッドに露出した0.06平方ミリメートルより大きい平均粒子表面積を有する心材

(c) クラッドが充填材を含んでおり、圧延鑄造アルミニウムまたはアルミニウム合金を含んでなる心材、

(d) 本質的に厚さ中央位置の偏析を示す心材、

(e) 珪素5～13%および主として等軸粒子を含有するアルミニウム基合金を含んでなるクラッド、または

(f) 珪素5～13%を含有する圧延鑄造アルミニウム基合金を含んでなるクラッド、

の少なくとも1つを特徴とする金属製品。

2. (a) 本質的に厚さ中央位置の偏析を示し、

(b) 非熱処理性のアルミニウム合金を含み、

(c) 0.5～2.2%の範囲でMnを含有し、または

(d) 熱処理可能なアルミニウム合金を含む、

の1つ以上を有する請求項1に記載の金属製品。

3. クラッドが心材よりも高い固相温度を有する請求項1に記載の金属製品。

4. クラッドがアルミニウムろう付け合金を含む請求項1に記載の金属製品。

5. クラッドが約20μmより短い平均粒子長さを有する請求項4に記載の金属製品。

6. クラッドから心材に原子が移動することに対抗するクラッドと心材との間に介在されたバリヤ層手段を更に含む請求項1に記載の金属製品。

7. 心材に陽極層を更に含むことを特徴とする請求項1に記載の金属製品。

8. 充填材金属で結合された組立体として、またはクラッドの固相温度より高

い温度で一時的に組立体を加熱して互いに結合される組立体の一部としての請求項1から請求項7までの何れか1項に記載の製品の使用。

9. 前記組立体が充填材金属で熱交換関係状態に保持されたチューブおよびフィン構造の熱交換器を含む請求項8に記載の使用。

10. アルミニウム合金心材として作用する圧延鑄造材料を選択し、充填材および心材を互いに結合させるために圧延することを含む、充填材およびアルミニウム合金心材の合わせクラッドを含んでなる複合シート材料を製造する方法。

11. ローラー入口に互いに向き合わせて配置された2つのローラーを含む圧延鑄造装置において、充填材の帯を一方のローラーに沿ってローラー入口へ給送し、心材用のアルミニウム合金を最初は溶融状態でローラー入口へ給送して熱を奪われて凝固させる段階を含み、溶融心材合金はローラー入口のローラーの最接近位置へ達する前に凝固して、ローラー入口で熱間加工が行われるようにし、または合金はローラーへ給送されて前記帯を通過され、充填材の帯の給送時の張力作用の下で充填材の帯を位置決めして、この充填材の帯が長手方向に変形するようにする段階を含む請求項10に記載の方法。

12. (a) 前記熱間加工画少なくとも約2%ほど複合シート材の厚さを低減し、

(b) 充填材の帯が約5°より大きい接触円弧に沿ってローラーに接触し、

(c) 帯が給送されるときに張力作用の下で充填材の帯を位置決めする、の1つを段階が含む請求項11に記載の方法。

13. 長手方向の変形を基に複合シート材におけるクラッド厚さの比率の制御を含み、前記長手方向の変形は望まれるならば約5%より大きい請求項12に記載の方法。

14. (a) アルミニウムろう付け合金を含む充填材を使用する、

(b) 圧延鑄造により充填材のバンドを製造であって、望まれるならば、溶融金属を圧延鑄造ローラー入口へ向かう流れとして流し、合金化成分を前記流れの中に給送して合金化させることを含む充填材のバンドを製造する、

(c) 心材用のアルミニウム合金の給送であって、ローラー入口に向かう流れとして溶融金属を流し、合金化成分を前記流れの中に給送して合金化させるア

ルミニウム合金を給送する、

(d) 充填材と心材との間に中間層を形成し、望まれるならば、中間層は心材に対して陽極とされ、および（または）中間層は充填材が心材の中に移動することを防止するための発生や手段を含む、

(e) 中間層の形成がアークスプレー段階を含む、

(f) 他のローラーに沿って材料の帯をローラー入口へ給送する、  
ことの少なくとも1つを含む請求項11に記載の方法。

15. クラッドおよびアルミニウム合金心材を含んでなる複合シート材を製造する方法であって、クラッドを心材上に熱スプレーする、および（または）心材が無端モールド成形にて鑄造されるとともに、ライナーが心材に結合されるようになされており、改良点は鍍金、被覆または表面処理でライナーに材を付与することを含むシート材の製造方法。

16. 熱スプレーされる材料が、

(a) 心材に対して陽極の材料を含み、

(b) 亜鉛を含み、

(c) バリヤ材料を含む、

ことを包含する請求項15に記載の方法。

17. 圧延鑄造装置の心材を製造し、ライナーを心材に結合して、材料が心材とライナーとの間で中間層を形成する請求項15に記載の方法。

18. 心材に結合されたクラッドを含む複合材の圧延方法であって、複合材を角度を有して圧延することを含み、クラッドがアルミニウムろう付け合金のような充填材の金属成分であることが好ましい方法。

19. 約0.4%を超えない鉄、約0.15%を超えない珪素、約0.1%から約0.7%の銅、約1.5%を超えるマンガンを含むアルミニウム基合金。

20. (a) マンガン含有量が1.5%から2.5%、好ましくは約1.6%より多い、

(b) 銅含有量が0.2%より多く0.7%までの範囲、好ましくは約0.

6～約0.7%の範囲である、および（または）

（c）合金が0.4%までのマンガンを含有する、  
請求項19に記載の合金。

## 【発明の詳細な説明】

## クラッド金属製品および製造方法

本発明はクラッド金属製品、およびそれらの製造および使用方法に関する。本発明の一例は、アルミニウム合金のろう材あるいは充填材、および凝固して後にろう付け組立品の構造部材として機能する基体あるいは心材を形成するアルミニウム合金溶融材からの、直接鋳造および圧延方法によるろう付けに応用するためのクラッドアルミニウム合金の製造に関する。

アルミニウム合金心材、および表皮とされるアルミニウム合金充填材により形成されたるろう付けの応用例のためのクラッドアルミニウム合金材はよく知られている。この材料は、心材として機能するアルミニウム合金鋳造インゴットの上に表皮材として作用するアルミニウム合金プレートを重ねることで最も一般的に形成される。充填材プレートはインゴットの片面または両面に付与することができる。しかしながら両側クラッド複合材の場合、一方の側はろう付け処理のための充填材とする以外の理由（例えば腐蝕防止または侵食防止、強度、拡散性等のような）により、アルミニウムまたはアルミニウム合金プレートで構成され得る。この複合材は次に熱間圧延されてこれらの2層が結合され、3.81mm（0.150インチ）から7.62mm（0.300インチ）を超える厚さとされる。このクラッド材は次に0.152～3.05mm（0.006～0.120インチ）の厚さにまで順次に冷間圧延されてろう付けシートを形成する。時には、圧延効率の向上を助けるため、または所望の最終的な機械的性質を得るために焼鈍が行われる。

アルミニウムろう付けシートはその応用例に応じて様々な厚さが使用される。例えば空調（エアーコンディショニング）分野では、その厚さは、支持部に使用されるときは1.5～2mm（0.060～0.080インチ）、蒸発プレートに使用されるときは0.5～0.65mm（0.019～0.025インチ）、例えばガス、蒸気および液体のような流体を運ぶチューブに形成されるシート材であるいわゆる「チューブストック」に使用されるときは0.3～0.4mm

（0.012～0.015インチ）、またいわゆる「フィンストック」、すなわ

ち、例えば輻射器のフィンを形成するシート材に使用されるときは0.075～0.15mm(0.003～0.006インチ)の範囲とされる。

三菱の日本国特許出願公開56(1981)-91970号は、例2において鉄0.44%、珪素0.21%、銅0.12%、マグネシウム1.1%、残部アルミニウムの組成のアルミニウム合金心材の両面に、鉄0.12%、珪素9.2%、銅0.1%、マグネシウム1.1%、残部アルミニウムの組成のライナーを張り合わされた、すなわちクラッド加工されたろう付けシートの圧延鋳造製造を記載している。1mm厚のライナー材が圧延鋳造機に給送されること、および製品複合材は心材の各側に1mm厚のクラッドを有していることが記載された。

ここでは合金組成は特に記載されていない限り重量百分率に基づいて与えられる。アルミニウム協会の合金記号は、4桁の数字の前に文字「AA」を加えた、すなわち「AAXXXX」の形式で示されている。組成の詳細に関しては、ワシントンD.C.のアルミニウム協会1991年4月改定版の「鍛錬加工されたアルミニウムおよび鍛錬加工されたアルミニウム合金に関する国際合金呼称および化学組成限界登録記録」が参照される。

例えば「H13」の「H1」部分は「補助的な熱処理を行わないで所望強度を得るために歪み硬化された」ことを意味する一方、「3」部分は0～8の目盛りによる「歪み硬化の程度」を示しており、ここで0は完全な焼鈍を表し、また「8は完全焼鈍後に約75%の冷間圧下(圧下時の温度は49°C(120°F)を超えない)で達成されるのと同等の調質(テンパー)を示すために与えられる」ワシントンD.C.のアルミニウム協会、1990年版の「アルミニウム規格およびデータ」第10頁による。

例えば「H23」の「H2」部分は「所望最終量より大きく歪み硬化され、その後部分的焼鈍により所望レベルまで強度を低減された」ことを意味する一方、「3」部分は「歪み硬化の程度」を0～8の目盛りで示しており、ここで0は完全な焼鈍を表し、また「8は完全焼鈍後に約75%の冷間圧下(圧下時の温度は49°C(120°F)を超えない)で達成されるのと同等の調質(テンパー)を示すために与えられる」ワシントンD.C.のアルミニウム協会、1990年

版の「アルミニウム規格およびデータ」第10頁による。

「ksiまたはKSI」は「キロポンド／平方インチ」を意味する。

強度および伸びのような機械的性質は、機械的な試験方法に関する規格用語であるASTM6～89で定義されており、また鍛錬および鋳造アルミニウムおよびマグネシウム合金製品の引張り試験方法の規格のASTM規格B557～84で決定される。

「静止（ランダウン）試験」の用語は、ろう付けシートの部片がろう付け温度の炉内に垂直に吊るされる試験を示す。ろう付け合金クラッドは溶融し、一部が心材上を部片下端まで流れ落ちる。金属の流れの百分率は、寸法の知られている「ろう付けされた」部片のセグメントの重量を測定し、ろう付け前の同じ寸法のセグメント重量と比較して計算できる。重量差は流れ落ちたろう付け合金の量を表す。流れて利用できるろう付け合金の全量は、ろう付け温度まで加熱する前にライナーの厚さを金属組織学的に測定し、前記知られた寸法の部片のろう付け合金量を計算することで、決定できる。流れ落ちた量の割合は、「流れ落ちた量」を「利用可能な全量」で割って100倍した値である。

「SWAAT試験」の用語はASTM規格G85-A3の酸処理した合成海水（霧）試験を示す。試料はチューブと最大限に凝縮接触するように配向された。

「充填材」の用語は、ここでは例えば「はんだ付け」と「ろう付け」とを識別することが普通であるという事実の認識で使用されており、「充填材」の用語はこれらの両方の処理に使用される材料、実際には溶融された後に結合箇所の部材間で凝固するあらゆる材料を包含することを意図される。

「凝固温度」の用語は、材料のある程度の溶融が始まる温度を意味する。凝固温度より高いか等しい「液相化温度」において、材料は完全に溶融する。「等しい」のは、例えば純粋物質、共晶成分等の場合に生じる。

組成元素の数値範囲や、温度または他の処理内容や特性、または改良の程度やここに挙げた以外の問題の記載において、また数値を四捨五入する慣例方法とは別の、またはそれに加えて、前記範囲の記載された最小数と最大数との間の端数および（または）少数を含めて数値の各々を特に示し明らかにすることが意図される。（例えば1～10の範囲は、1.1, 1.2, … 1.9, 2, 2.1,



2. 2, . . . のように10まで明らかにする。同様に、500～1000の範囲は、501, 502, . . . のように1000まで、各数およびその間の端数すなわち少数を含めて開示する) 「x 最大」, 「x 最少」および「x」より小さい全ての数、例えば「5 最大」は、0. 01 . . . 0. 1 . . . 1 のように5までを明らかにする。

1. 本発明の製品は、心材と、この心材に張り合わされた1以上のクラッドとで構成された複合材を含む。これらの複合材はいわゆるろう付けシートを含み、ろう付けシートは構造心材と、この心材に張り合わされたろう付け合金のクラッドとを含んでなる。本発明の製品は、充填材で結合された、あるいはろう付けされた組立体を含み、組立体は本発明のろう付けシート心材に特有の性質を示す構造部材を有する。本発明の製品は以下の特徴を有している。

#### A. 顕微鏡組織の特徴

##### 1. 心材

##### a. 非熱処理性

i. 偏析—アルミニウム合金の場合、全ての使用可能な非熱処理性の心材合金組成は、圧延鑄造時即ちロール鑄造時に共晶型元素 (Fe, Si, Mn) のある程度の偏析をミクロ組織で示す。これらは一般的にシートの厚さ中央部に集中する。この偏析は、その材料が圧延鑄造された即ちロール鑄造されたことの良い指標となる。Al—Mn型合金の心材合金、例えばAA3003に基づく合金の場合は、偏析は薄い孤立した不連続の、 $Al_{12}(Fe, Mn)_3$  Si 粒子に富んだ材料層として明らかに現れる。これらの層は熱処理によって拡散されず、加工によってだけ変形して分解される。偏析範囲の長さは圧延方向に数百マイクロメートルにまで延在し得る。本発明の片側クラッド材では、偏析はシートのクラッド面へ向かって僅かに変位するが、本質的には中央厚さ部分に位置する。

ii. 結晶粒度—製品の結晶粒度は組成、処理履歴、および製品の加工性およびゲージの特徴に大きく依存する。絶対粒度に関係なく例えばAl—Mn型合金の粒子は常にパンケーキ形状 (pancake shape) である。AA3003型合金で、厚さが0.3mm (0.012インチ) のチューブ

ストックの1つの試料に関しては、ろう付け前の心材の平均結晶粒度は、厚さ  $27\mu\text{m}$  × 長さ  $660\mu\text{m}$  で、幅は約  $200\mu\text{m}$  と推定された。これを厚さ  $0.13\text{mm}$  ( $0.005$  インチ) のフィンストックにする処理は、粒子を例えば厚さが約  $11\mu\text{m}$  で長さが  $1600\mu\text{m}$  ほどに薄く且つ長くする。結晶粒度の重要な概念はろう付けサイクルで確定されることである。何故ならば、ろう付け時にマトリックスが再結晶するか、粒子が成長するからである。上述した AA3003 型チューブストックの同一の試料は、ろう付け後に厚さ  $100\mu\text{m}$ 、長さ  $470\mu\text{m}$  および幅  $340\mu\text{m}$  の平均結晶粒度を有していた。これはパンケーキ形の粒子組織を与え、この組織はろう付け液に露出された非常に大きな平均粒子表面積を有しており、この表面積は試験した最も近い比較試料の表面積の約  $2.5$  倍、すなわち約  $0.06\text{mm}^2$  の露出平均粒子表面積であった。本発明のコア材の露出平均粒子表面積は  $0.075$ ,  $0.1$ , または  $0.125\text{mm}^2$  より大きいことが好ましい。

結晶粒度測定—ここでは、結晶粒度測定は様々な「切断」方法、すなわち ASTM 規格 E 112 の「方向性のある粒子計数」方法を用いて行われた。粒子組織における数枚のランダムな顕微鏡写真が、粒子を明確に識別できる適当な倍率で撮影された。倍率が小さすぎると、粒子は識別するには小さすぎ、倍率が大きすぎると、数個の粒子しか顕微鏡写真に現れない。これらの顕微鏡写真は3つの異なる材料横断面で撮影され、1枚は長手方向および短い横方向の配向を含み、1枚は短い横方向および長い横方向の配向を含み、また1枚は長手方向および長い横方向の配向を含んでなる。この第3の断面はろう付け合金と心材合金との境界面の心材側で撮影された。したがって、これは境界面における心材粒子組織を露出している。これは残留ろう付け層を注意深く研磨して得られた。試験線が長手方向、短い横方向および長い横方向に応じた方向で顕微鏡写真に描かれた。試験線セグメントの長さに沿った粒子の切断数（粒子画像の上に位置する与えられた長さの試験線のセグメント）が計数された。異なる試料方向の平均結晶粒度は、その方向の試験線の全長（倍率に関して調整される）をその試験線に沿う粒子の切断数で割って決定される。平均結晶粒度表面積を参照するとき（例えばライナー／心材の境界面におけるような）、この結晶粒度は平均粒子長さと平均粒子幅

との積として計算される。顕微鏡写真で効果的に捕捉するには結晶粒度が大きすぎるときは、これは心材の圧延鋳造AA3003基合金の場合にしばしば生じることであるが、顕微鏡写真を使用せずに上述と同様技術が応用される。すなわち、試料は研磨され、エッチングされて粒子組織を表すようにされる。画像に重なる参照マーカーを有するアイピース (eye piece) で顕微鏡写真を使用して、試料は与えられた方向へ測定可能な距離 (副尺読みによって測定されるか、または試料の全長が使用できるならば、試料の寸法で簡単に測られる) を移動される。これが数回繰り返されて与えられた方向へ移動され、必要ならば次に他の方向へ行われる。この測定値は上述で定義されたのと同じ方法論によって粒子寸法すなわち表面積を平均化するように計算される。

iii. 2次相粒子 (時々「成分粒子」の用語が、また時々「ディスペンソイド (分散質)」の用語が用いられる) - 本発明のAA3003基圧延鋳造心材合金は加えてアルミニウム基固溶体の1次相すなわちマトリックス相の粒子であり、2種類の金属間化合物相、すなわち $Al_{12}(Fe, Mn)_3Si$ および $Al_6(Fe, Mn)$ で支配される。インゴット素材AA3003中に形成されたものと違って (それにおいては2形式の粒子寸法分布を有する)、圧延鋳造AA3003中の粒子は、組成および特別な熱履歴で決まる対数平均寸法 ( $x$ ) による1形式の対数正弦分布によって最も良く説明されるが、典型的に対数平均寸法 ( $x$ ) は $0.5 \sim 0.7 \mu m$ の範囲内となる。

b. 熱処理性 - 本発明の圧延鋳造心材のような熱処理可能なアルミニウムの一例は、AA6951である。

i. 偏析 - 本発明16におけるAA6951の偏析は、次の相、すなわち $Al_{12}Fe_3Si$ 、 $Mg_2Si$ 、 $FeAl_3$ 、および時にはQ相 ( $Al_4CuMg_3Si_4$ ) が現れるという点でAA3003形式の合金の偏析とは相違する。

ii. 結晶粒度 - 0調質 ( $0 = temper$ ) フィンストック、AA6951、の1試料は、以下の大まかな粒子寸法、すなわちろう付けサイクルの前に厚さ $10 \mu m$ で長さ $30 \mu m$ を有していた。ろう付けサイクル後は、厚さ $20 \mu m$ で長さ $35 \mu m$ であった。

上述のAA3003に基づく例に対する本発明のこの例の場合の粒子形状の相違は、2つの合金における粒子形状に影響するある要因が理由であると考えられる。ここに説明するような圧延鋳造合金では、鋳造後の最初の粒子形状は圧延／鋳造方向に細長い。説明するように処理されたAA3XXX合金系では、Al-Mn分散質の甚だしい析出が生じ、これは大きな範囲で粒界移動による通常の再結晶化のメカニズムを防止する。したがって、高温露出時に、AA3XXX材料は本質的に粒子成長反応を経験して、これが初期粒子組織の一般的な形態を保持する。合金AA6951はAl-Mn分散質を有しておらず、したがって再結晶が自由であり、一層均衡した等軸粒子組織をなす。

iii. 粒子-AA6951の粒子はAA3003とほぼ同じ手法であるが、注目したように異なる形式のものであり、小さい体積の破片で現れる。

## 2. クラッド（「ライナー」とも称される）

### a. ろう付け合金ライナー（「充填材」とも称される）

i. 偏析-粒子の性質およびクラッド材の受ける熱処理の性質が問題のない偏析を生じる。これまで調査した試料はT/2以外の位置、すなわち表面に近い位置に偏析を生じた。

ii. 結晶粒度-ライナーストックを形成するシート材の結晶粒度は比較的微細で、成分粒子によって安定化される。一般に粒子は $20\mu\text{m}$ より小さい寸法を有する。本発明のろう付けシートの1つの試料における基準組成であるSi 9.8%、Mg 1.5%、残部AlのAA4XXXのライナーは、厚さ $6\mu\text{m}$ で粒子長さが $20\mu\text{m}$ であった。したがって、例えば本発明のろう付け合金ライナーの平均粒子長さは $20\mu\text{m}$ より小さい。

iii. 2次相粒子-本発明のライナーにおけるSiおよび金属間化合物の成分粒子は一般に、積層ビレットを通常の熱間圧延することで作ったライナー構造に比較して、より一層球形、すなわち等軸的な形状である。この球体の直径は約 $4\mu\text{m}$ である。この形状は、材料が受ける圧延鋳造処理および熱処理により生じる。たとえば、市場で見出される他のろう付けシートのライナーはロッド形粒子を有しており、その厚さは約 $4\mu\text{m}$ であるが、その長さは $10\mu\text{m}$

である。この異なるミクロ組織の1つの利点は、従来のインゴット鑄造では鑄造処理時にSiが大きな一次粒子に成長することに比べて、その機会が少ないことである。このような粒子は成形に害を与えるものと報告されている（参照文献：SAE会報852228）。

b. 陽極ライナー—本発明の陽極ライナーの重要な概念は、ろう付け加熱サイクル後も陽極特性を保持することである。

i. 偏析—本発明の陽極ライナーは基本的に偏析である。

ii. 結晶粒度—ろう付けサイクル後、本発明の陽極ライナーの結晶粒度はかなり粗く、すなわち粒子の厚さはライナーの全厚となり、粒子の長さは $40\mu\text{m}$ を超える。

iii. 粒子—本発明の陽極ライナーは極めて少ない粒子を有する。

c. バリヤライナー—本発明のバリヤライナーの組織は、バリヤライナーを取り入れて完全な複合体とする方法に依存する。アークスプレーライナー（arc-sprayed liner）の場合は、これらのライナーは普通に説明される特徴では殆ど説明できない。恐らく、これらのライナーをマクロ的視点から、すなわちそれらの組成の有効性、およびライナーが作用する目的に係わる厚さに関して説明するのが良いのであろう。この目的は、ろう付け時に溶融ろう付け合金からもたらされる元素から心材をシールドすることである。本発明に使用するためにバリヤライナーに関する他の情報に関しては、「複合アルミニウム金属物品」に関する1958年1月28日付けで付与されたエム・エー・ミラー氏の米国特許第2821014号明細書を参照されたい。

## B. 組成元素

1. 心材—心材は材料系の一般的な族から選択できる。

a. 非熱処理性—最も一般に、非熱処理性の心材は、達成が必要とされる設計基準と一致するマンガン含有アルミニウム合金族（AA3XXX）のものとされる。特に耐蝕性が望まれる場合は、マンガン0.5～2.2%、好ましくは1.1～1.8%、鉄0.1～0.7%、好ましくは0.1～0.3%、珪素0.05～0.6%、好ましくは0.05～0.3%、および銅0.05～

0.5%、好ましくは0.10~0.4%を含有するアルミニウムを使用することが好ましい。望まれるならば、結晶粒度および粒子形態を向上させるために、この組成にチタンまたはジルコニウムを好ましくは0.01~0.2%ほど組み入れることも可能である。鑄造時に粒子微細化のためにチタンを添加した場合、添加チタンの20~40%の割合で硼素を添加することも望ましい。強度の増大が望まれるならば、この溶融材にマグネシウムが0.25~1.2%の範囲で添加されるか、クロムが0.05~0.25%の範囲で添加される。ここに挙げた以外の元素の存在は通常は必要ない。

本発明のアルミニウム基合金、特に圧延鑄造されるろう付けシートの心材として機能するのに特に適当な合金は、約0.4%を超えない鉄、約0.15%を超えない珪素、約0.1%~約0.7%の銅、および約1.5%より多いマンガン含有する。マンガンはある場合には約0.4%まで添加されることがある。マンガンの含有量は約1.5%~約2.5%の範囲が好ましい。望まれることは、マンガンの含有量が約1.6%より多いことである。注目すべきは、本質的にこの新しい合金の組成はAA3003の組成に似ているが、例えばマンガン含有量は多く、銅含有量はAA3003の場合よりも多い値にまで達することである。この合金は、少なくとも圧延鑄造で見られるほど早い凝固速度を有する処理で、またはそれ以上に早い凝固速度を有する処理で凝固されることが好ましく、これは固溶体にできるだけ多くのマンガンおよび銅を取り込むためである。本発明のこの合金は、アルミニウム-珪素ろう付け合金と張り合わされる心材に使用されることが好ましい。鑄造後の、クラッドろう付けシートの製品となるまでの処理は、シートの熱に対する露出を最少限に抑えて、固溶体中にできるだけ多くのマンガンおよび銅が保持されるようになさねばならない。例えばシートは371°C (700°F) 以下に保持されねばならない(できるだけ高く)ことが望まれる。したがって、この材料の好ましい処理は鑄造後に冷間圧延のみを伴い、これに最終的な部分焼鈍がなされる、例えば材料はH24の調質で製造されるのである。その後ろう付け作業においてろう付け温度にされると、本発明のこの合金は溶融ろう付け合金と接触する側の陽極表面層を発現し、またこの陽極表面層がピッチング腐蝕孔に心材が耐えることを助成すると考えられる。ろう付け

後に銅が固溶体中に残留する限り、増大された銅は心材を陽極表面層に対して陰極にする。銅の含有範囲の上限で銅が使用されることが好ましく、すなわち銅約0.2%～約0.7%よりも多い範囲で銅が使用されることが好ましく、また銅約0.6%～約0.7%よりも多い範囲で銅が使用されることが好ましい。ろう付け温度からの急激な冷却は元素を固溶体の中に保持でき、また使用されて所定の組立体が例えば反ることで、すなわち望ましくない残留応力を生じることで、被害を受けないようにできる。

b. 熱処理性—アルミニウム合金AA6951に必要な合金元素は珪素0.2～0.5%、銅0.15～0.4%、およびマグネシウム0.4～0.87%である。

## 2. クラッド

a. ろう付け合金—ろう付け合金は、アルミニウム合金のAA4XXX族から選択でき、すなわちアルミニウム合金は、クラッド材で製造されるろう付けシートの応用例によれば主としてアルミニウムおよび珪素で構成される。通常粒子は、珪素5～13%を含有するアルミニウム—珪素合金を使用する、または同じ合金族にマグネシウムのような各種元素を添加して使用する。

b. 陽極ライナー—陽極ライナーは心材にに対して陽極となる何れかの材料とすることができ、亜鉛、または亜鉛含有アルミニウム合金を選択できる。

c. 拡散バリアライナー—本発明で使用されるバリアライナーは典型的に高純度アルミニウムである。しかしながら、Al—Mn合金は純Alの場合よりもAA6951の心材の内部にSiが浸透することを良好に制限するのでAl—Mn合金が好ましい。

C. 機械的性質—本発明により圧延鑄造クラッドおよび圧延鑄造心材で作られるろう付けシートは、従来技術の熱間インゴット処理で作られるろう付けシートよりも高い引張り強度とされる。所定の加工度を得るために、引張り強度は10%以上高くなり、15%以上高くなることもある。

## D. 取付け性

1. ろう付け性—粒子組織におけるろう付けサイクルの影響は既に上述

した。本発明の心材合金の中の大きなパンケーキ形状の粒子は、心材の中への珪素の浸透を少なくし、ろう付け合金の良好な流れを生じて、肉盛り形成を容易にする。本発明のAA3003種シート心材およびAA4104種ろう付け金属を有するろう付けシートの静止試験において、使用可能なろう付け金属の大まかに31%が流れ落ちた。

#### E. 作用

1. 腐蝕—本発明のAA3003基心材合金に行った腐蝕試験は、本発明の圧延鋳造材料が腐蝕による孔開きに対する優れた耐性を有する潜在能力のあることを表した。SWAAT試験で21日間までの日数を露出されたるろう付けされたチューブ／フィン試料において、チューブの試験では心材の殆どが腐蝕を全く受けないか、あまり受けないことを示した。しかしながら、厳しい粒界腐蝕が見られた数少ない個別の箇所はチューブに孔が開いた。これらの特定の試料における局所的な腐蝕の原因は判明していない。これにも拘かわらず、この材料の殆どに及ぶ一般的な腐蝕性は、この局所的な腐蝕箇所の原因を排除したならば、腐蝕による孔開きに耐える優れた材料を得ることを示している。

#### 処 理

II. 本発明の処理は幾つかの範疇に含まれ、以下のように説明される。すなわち

##### A. 圧延鋳造ローラーでの積層

1. 一般的な詳細—例えばろう付けの応用例に関する本発明のこの処理によれば、クラッドアルミニウム合金材は、直接的な連続鋳造方法すなわちローラー鋳造方法において一對の回転する冷却された（例えば水冷）ローラーの少なくとも一方に帯形のアルミニウム合金シート充填材を給送して製造される。シートおよびロールで、または多重シート（1枚以上のシートがあるならば）で形成された連続モールド体の中に、溶融アルミニウムまたはアルミニウム合金とされた心材が同時に給送され、この心材はローラーに、また1枚または複数枚の帯を経て熱を奪われて凝固される。前記帯形表皮材と凝固した溶融心材とで構成される複合材は、次にローラーで加えられる鋳造荷重により連続モールド型から押し出される。これはクラッド複合材の少なくとも2%の熱間加工をもたらす。



アルミニウム充填材の帯形シートはクラッド製品の表皮材として機能する。注目したように、片面だけがクラッドされるならば、1つのローラーにだけ沿って給送されるが、両面クラッドを要求される製品の製造においては、別々のシート両方のローラーに沿って給送されることができ、アルミニウム合金溶融材は両シートの間で凝固される。ある場合には、両面クラッド製品の片側は標準充填材以外の材料で張り合わせ、すなわちクラッド加工されることを望まれる。例えば他のアルミニウム合金、ステンレス鋼、銅等が使用でき、これは達成すべき製品仕様すなわち設計基準による。この直接的な鑄造処理がクラッド製品を製造する従来の高温工程による方法よりも優っている点である融通性が高いという理由により、4および5層のクラッド複合材を得ることすらできる。4または5層の複合材は、頂部にライナーを、また底部に1または2層のスプレーされたインターライナーを配置される。3層複合材は頂部および底部にライナーを、または一方のライナー（頂部または底部）がスプレーされたインターライナーを有して構成される。

1枚または複数枚の帯の給送は、以下の通り行われる。帯形のアルミニウム合金充填材のシートが5°より大きい接触円弧に沿ってローラーに給送され、これと同時に、シートには摩擦制動装置または何れかの他の適当な緊張付与方法により張力が付与される。アルミニウム充填材の帯形シートはローラー入口へ進入するときの厚さが0.152~1.778mm (0.006~0.070インチ)の範囲とされることができる。

2. 帯形充填材シートの製造—アルミニウム充填材は、他の製造方法も適当であるが、好ましくは圧延鑄造のような直接的な連続鑄造方法より、予め製造される。この材料は次に、ライナーとして複合シートの圧延鑄造製造のために給送されて使用される前に、冷間圧延および熱処理を受けて所望の機械的性質を得る。このアルミニウム表皮シートは、クラッド加工処理の前に洗浄処理を受けて、表面からろう付け性能を損なうであろう異物粒子または圧延残留物を取り除くようにされる。

3. 鑄造および熱間加工の詳細—全体的に上述したように、心材は溶融金属供給部から固体金属製品を製造する圧延鑄造方法に似た技術で形成される。

溶融材から形成された心材の厚さは、通常は3.81~7.62mm (0.150~0.300インチ)、好ましくは4.826~6.985mm (0.190~0.275インチ)である。鑄造速度(ローラーを出る鑄造ストリップ速度)は通常は889~1905mm/分(35~75インチ/分)である。鑄造温度は671~705°C (1240~1300°F)となり、特定のアルミニウム合金溶融材の組成によって相違する。

ろう付けシートの製造に応用したときの本発明の顕著な特徴は、アルミニウムろう付け合金表皮シート、すなわちライナーが心材よりも低温で溶融し、またろう付け合金がロール入口領域の溶融心材合金に接触したときに溶融しないことである。例えば水のような内部循環冷媒を使用してローラーが十分に冷却されてこの処理は運転され、ろう付け合金は凝固温度よりも低く保持される。表Iは本発明によるろう付けシートの製造に関する各種材料の固相および液相温度を表している。ろう付け合金の固相温度、およびそれらの液相温度ですら、心材合金の固相温度よりも低いことに注目すべきである。

表 1

アルミニウムろう付けシートに対する  
ある種合金の概略の固相および液相温度

合金	固相		液相		参照
	° C	(° F)	° C	(° F)	
銅合金					
AA 3 0 0 3	6 4 3	( 1 1 9 0 )	6 5 4	( 1 2 1 0 )	1
AA 3 0 0 5	6 3 7	( 1 1 8 0 )	6 5 7	( 1 2 1 5 )	1
AA 6 9 5 1	6 1 6	( 1 1 4 0 )	6 5 4	( 1 2 1 0 )	2
ろう付けライナー					
AA 4 1 0 4	5 5 9	( 1 0 3 8 )	5 9 6	( 1 1 0 5 )	2
AA 4 0 4 5	5 7 7	( 1 0 7 0 )	5 9 1	( 1 0 9 5 )	2
AA 4 0 4 7	5 7 7	( 1 0 7 0 )	5 8 2	( 1 0 8 0 )	2
インターライナー					
AA 1 1 0 0	6 4 3	( 1 1 9 0 )	6 5 7	( 1 2 1 5 )	2
Z n	4 1 9	( 7 8 6 )	4 1 9	( 7 8 6 )	

## 参照

- 1 = 金属ハンドブック第9改定版 第2巻 アメリカ金属学会 オハイオ州  
メタルズパーク
- 6 = 金属ハンドブック第9改定版 第2巻 アメリカ金属学会 オハイオ州  
メタルズパーク

巻き戻し制動装置に付与される圧力が、例えば約2.11～約49.2 kg/mm<sup>2</sup> (30～700 psi) (1168mm (46インチ) 幅×0.635mm (0.025インチ) 厚のシートに対する約18.1～362 kg (40～800ポンドの範囲の力) のシートの引張り応力で生じる張力範囲の下で表皮シートを保持し、表皮シートの長手方向の変形は5%より大きく、10～60%であることが好ましいとされる範囲をとる。これより大きな長手方向の変形、例えば

150%およびそれ以上の変形が、使用できる。表皮シートの張力はまた、表皮シートを圧延鑄造装置のローラーに対して、ローラー上の表皮シートの接触円弧範囲の全域にわたって緊密に支持されるようにする作用を有し、これは冷却された圧延鑄造装置のローラーに対する伝熱を助成し、特にろう付けシートの表皮シートの場合には、ろう付け合金が溶融してしまうような高温度に達することから表皮シートを保護する。

鑄造装置が担持する荷重は、例えば1270mm（50インチ）幅の鑄造ストリップの場合に、片側で100～900トンであり、450～750トンであることが好ましい。これは、新しい心材および表皮シートの鑄造積層材の高温変形において鑄造ローラーにより加えられた力の基準である。

表皮シートの長手方向の変形（ライナーの伸びとも称される）および鑄造複合材を熱間加工することの両方が、表皮シートを心材に結合することに役立つ。熱間加工に関しては、これは心材が凝固されたときにのみ行われ得るのであるが、そうでなければ、液体すなわち乱雑な中心へ2つの凝固した表面層をゼロ荷重で押し込むことだけが行われる。熱間加工の比率は、心材の凝固が完全に終了したときの複合材の厚さ $t_0$ 対ローラー出口における複合材の厚さ $t_2$ に基づいて、式 $100(t_0 - t_2) / t_0$ で計算される。しかしながら、これは一般に実施が困難である。何故ならば、心材が完全に凝固したときに複合材の内部の、その中心線またはその近くで生じる事象の認識に依存するからである。したがって、本発明は鑄造装置の荷重に基づいて、例えばローラー軸の軸受の荷重セルによって、熱間加工の比率を与える。熱間加工の比率の低減は20%より大きいことが好ましく、特に30～60%であることが好ましい。これは1270mm（50インチ）幅の鑄造品の場合に200トンを超える鑄造ローラー荷重、好ましくは

400～1500トンにそれぞれ等しい。鑄造装置の荷重、すなわち熱間加工の比率は主として鑄造速度を変化させ、または溶融金属がセラミック鑄造装置チップから圧延鑄造装置のローラー間の領域へ放出される位置を変化させることで、変化できる。鑄造速度の増大は $t_0$ を低減し、したがって鑄造装置の荷重の低減によって検出される熱間加工の比率を低減する。鑄造速度の低減は逆である。セ

ラミックスの鑄造装置チップのローラー入口におけるローラー最接近点からの後退の増大は、 $t_0$ を増大し、したがって鑄造装置の荷重の増大によって検出される熱間加工の比率を増大させる。後退の減少は逆となる。心材に対する表皮シートの結合は、熱間加工がこの処理において生じないことを表す1つである。マンガン含有アルミニウム心材合金の場合における他の指示は、中心線における偏析の発生である。

1987年7月7日付けでナップ氏およびウォルツ氏に付与された「圧延鑄造における閉じたループの分配ゲージ制御」に関する米国特許第4678023号に開示されている技術は、鑄造装置の荷重を制御することに利用できる。例えばナップ氏およびウォルツ氏は、鑄造装置の荷重の基準として圧延鑄造装置のローラーを駆動するモーターが引き入れる電流を使用して、電流を、したがって鑄造装置の荷重を一定に保持するための比例-積分制御を示している。ナップ氏およびウォルツ氏は又、ローラーの偏心を如何に補償するかを示している。彼らは鑄造装置の荷重に直接基づく制御を示している。

ライナーの伸びに関しては、これは長手方向変形とも称されるが、これは、ローラー入口の前のライナーの緊張に加えて熱間加工で生じた薄肉化によるライナーの伸びの組合わせとされ得る。2つの部材間を識別することは困難であるために、ここに与えられた長手方向の変形値は全体的な値であり、特に進入してくるライナーシートのゲージ「長さ」 $l_1$ マークし、次に鑄造装置チップ（ローラー入口）から出ることにより、このゲージ長さの増大した長さ $l_2$ を観察する。直線的な長手方向の百分率による変形は、 $100(l_2 - l_1) / l_1$ である。

複合材のクラッド百分率を決定するために、以下の式が使用される。すなわち

$$\text{クラッド百分率} = 100(l_1 \times t_1) / (l_2 \times t_2)$$

ここで、

$l_1$ および $l_2$ は上述で定義定められる。

$t_1$ =進入してくるライナーストックの厚さ、および

$t_2$ =ローラー出口での複合材の厚さである。

ライナーの伸びは、例えばライナーストックがローラー入口に給送されるときに

その張力状態が変化することで、変化しかねない。冷間圧延処理でのシート角度が望まれるならばクラッド比率を変化させるために使用できることを除いて、クラッド比率は何れの冷間圧延でも保持される。

チタンおよび硼素のような粒子微細化剤の添加を含めて、溶融材の成分および清浄さは、金属鑄造に使用される溶融金属濾過のような通常の技術で達成できる。本発明のクラッド製品を製造するために特に有用な新奇な処理において、低温溶融金属（例えばZn）添加剤は、ろう付けシートの心材またはライナーの何れかを圧延鑄造するときに、直接に金属の流れに給送できる。Mg, Mn, Si, 等のような高温溶融金属の添加剤は、適当なマスター合金、例えばアルミニウム基マンガ含有マスター合金を直接に実施可能な最大電圧で金属の流れにアークスプレー（arc spraying）して（溶融金属材の乱れを最小限に低減するために、最小限の金属粒径および最少限の実施可能な霧化圧力を得るために）、作られることができる。空気はキャリアガスとして使用できるが、アルゴンまたは窒素のようなガスの使用は、金属流れおよび（または）スプレーされた金属の酸化を低減するために必要とされる。

4. その後の処理—クラッド材は次に適当な調質となるまで冷間圧延されてろう付けシートを得る。焼鈍処理が圧延処理の何れかの段階で行われて、所望される物理的および機械的な性質を得るようになされる。この処理は所望される性質に応じて通常は93～455°C（200～850°F）の間で行われる。向上された耐蝕性は鑄造後の均質化処理を省略して得られることが好ましいが、しかしながら均質化処理は例えば成形性を改善するためにも使用され得る。

B. 出口側の積層—本発明の変形例のこの処理において、少なくとも1つの心材が圧延鑄造され、心材およびライナーが引き続き一緒に圧延されて結合された複合材を形成するようになされる。

1. 心材の製造—心材の圧延鑄造は、圧延鑄造装置のローラーにおける

積層に関して上述で説明したように、ライナーがローラーの何れかに沿ってもはや給送されないことを除いて、行われる。

2. ライナーの製造—ライナーは、圧延鑄造装置のローラーにおける積

層に関して上述で説明したように製造されることが好ましい。

3. 結合—心材およびライナーは、それらの結合を達成するために有効な温度、表面準備、および厚さの減少と組合せて圧延される。

C. 陽極およびバリヤ層のような層の付与—積層が圧延鑄造装置のローラーで行われるとき、2枚を超えないライナーが給送され、各ローラーに1枚ずつとされることが好ましい。この場合、ライナーの一方はろう付け合金とされ、他方は心材合金とされ、中間層が陽極またはバリヤ材とされて溶融状態でローラー入口に給送される。しかしながら、2枚のラインが両方とも例えばろう付け合金であり、溶融合金的心材であるとき、また任意であるが1枚のろう付け合金ライナーが圧延鑄造心材上に位置されるときには、中間層はメッキ、被覆またはライナー表面処理で付与され得る。出口側での積層の場合には、結合のための圧延によって余分な層が付与でき、またはそれらはメッキ、被覆、または結合のために一緒にして圧延されるべき他のシート材の表面処理によって同様に付与できる。本発明の1つの変形例によれば、ろう付け合金自体が心材材上に被覆される。特に圧延鑄造技術と関連して層を付与するこの技術を使用することが好ましいが、何れのクラッド処理にも、または、例えば1980年7月22日付けでヒロベ氏他に付与された「連続鑄造およびクラッド処理および金属クラッドを製造する装置」に関する米国特許第4213558号明細書に掲載されたような、無端モールド装置を使用し、一對のローラー、一對のベルト、またはホイールとベルトすなわち無限軌道との組合せのような、対向する連続回転するモールド面を備えた何れの連続ストリップ鑄造装置にも、同様に応用できる。

メッキ、被覆、または表面処理の背景情報は、以下の2つの情報源およびそれらの参考文献に記載された引例に見出せる。すなわち

1. 金属ハンドブック、第9改定版、第5巻「表面洗浄、仕上げおよび被覆」

アメリカ金属学会 (A S M)、オハイオ州メタルズパーク (1982)、および

2. A S Mハンドブック、第18巻「摩擦、潤滑および摩耗の技術」A S Mインターナショナル、オハイオ州メタルズパーク (1992)。

メッキ、被覆および表面処理の様々なオプションの中で、熱スプレー被覆処理が好ましい。上述した引例の何れも熱スプレー被覆処理に係わる章を含んでおり、またその処理に対する付加的な詳細に関してはそれらの引例が参照される。金属ハンドブックの情報源に説明されているように、熱スプレー被覆処理は、材料が熔融またはプラスチック状態となるまで加熱され、基材に当てられて被覆を形成するようになされる処理方法である。この処理はワイヤーまたは粉末の材料供給源を使用して火炎およびプラズマによるスプレー処理を含む。アークスプレーが本発明で応用する熱スプレー処理の好ましい形式である。

D. 充填材で結合すなわちろう付けされた組立を形成するろう付け一本発明は充填材で結合された組立体を形成する段階を任意の追加段階として含む。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明のチューブストック複合材の長手方向断面における粒子の分散を示す顕微鏡写真（0.5%のHFエッチング）。

第2図は第1図と同じ複合材の顕微鏡写真であって、長手方向の横断面で第1図よりも格段に大きい倍率でライナー/心材の境界面の近くの粒子組織を示す顕微鏡写真（0.5%のHFエッチング）。

第3図は同じ複合材の、ろう付け前の結晶組織を示す顕微鏡写真（陽極化+偏光）。

第4図は同じ複合材の、ろう付け後の結晶組織を示す顕微鏡写真（陽極化+偏光）。

第5図はろう付け後の同じ複合材の心材表面の、圧延面に直角な方向で見た顕微鏡写真。

第6a図～第6c図は粒子の分散（0.5%のHFエッチング）を示すろう付けシートの長手方向の横断面の一連の顕微鏡写真であり、第6a図は本発明の例であり、第6b図および第6c図は熱間圧延でインゴットを成形する従来技術処理で作られた材料である。

第7図はシミュレーションしたろう付けサイクル（陽極化+偏光

（polarized light））後の粒子組織を示す圧延鑄造AA695



1心材の顕微鏡写真であって、第7図の上方右側の $100\mu\text{m}$ 目盛りが第6a～第6c同様に第7図に与えられた顕微鏡写真。

第8図はAA3003の例に関する与えられた対数平均面積を有する粒子の比率を示すプロット線図。

第9a図～第9d図は元素の集中を示す本発明のろう付けシートの長手方向横断面の一連のマップであり、目盛りは第9a図～第9b図の全てで同じであり、第9a図に示されている。

第10図は本発明の他の複合材の、横断面での粒子分散を示す顕微鏡写真（0.5%のHFエッチング）。

第11a図～第11c図は本発明の変形された3つの積層処理を示す概略図。

第11a'図～第11c'図はそれぞれ第11a図～第11c図の部分の詳細図。

第11d図は下限から上限へ到る片側作動荷重対2ローラー鑄造装置用ストリップ幅のチャート。

第11e図～第11h図は本発明の4つの追加方法の変更を例示する。

第11e'図～第11h'図はそれぞれ第11e図～第11h図の部分の詳細図。

第11i図は洗浄ヘッドで表面準備処理を受けるべきアルミニウム合金帯の横方向の面積部分の一部にわたって示された第11e図および第11f図のMICアーク洗浄ヘッドの一方の一部の斜視図。

第11j図は第11i図の上方に配置されて示された第11i図のヘッド部分+ヘッドのアーク回転コイルの側立面横断面図。

第12a図および第12b図は本発明の2つの冷間圧延処理を示す概略図。

第13a図および第13b図は本発明のろう付けシートで作られたろう付け結合の異なる倍率における顕微鏡写真（電気エッチングおよび偏光を使用）。

#### 発明を実施する方法

図面を更に詳細に参照すると、第1図は本発明の処理（圧延鑄造ローラーで積層される）により作られた片側クラッドチューブストックの長手方向の断面図に

おける粒子の分散を示し、また本発明の製品を示す顕微鏡写真である。クラッド合金はAA4104であり、心材合金はAA3003基合金であり、この合金はH14加工度とされている。心材の中の粒子分散は明らかに粗い組織粒子を無くしており、これは従来技術のようにインゴットの供給源金属で製造されるならば存在する。寧ろ、全ての粒子は小さく、一般に1.5マイクロメートルよりも小さい。中心線での偏析は心材の中心線の近くで明らかである。ライナー内の粒子(Si、PおよびMg<sub>2</sub>Si)が心材のそれらよりも粗い。何故ならば、結合すなわちクラッドされるより前にライナーが処理されるからである。第2図はライナー／心材の境界面の高い倍率の顕微鏡写真を示す。境界面は良好に定義されるが、酸化物または異物は排除されてない。この形式の境界面の顕微鏡写真分析は、ライナーストックの溶融が鑄造時に心材合金の中へ全く生じていないことを確認する。

第3図は長手方向断面にて同じ材料の粒子組織を示している。心材粒子のこの薄い「パンケーキ」組織は共通して数百マイクロメートルの粒子長さを有することが明らかである。十数マイクロメートルの程度のライナーの粒子組織も明らかである。

第4図はろう付け形式の加熱サイクルの後のこの材料の長手方向の粒子組織を示している。心材の粒子は寸法が成長している。心材合金上でのろう付け合金の再凝固はエピタクシャリー(epitaxially)に発生する。第5図はろう付け後のろう付け合金の直ぐ下方の、ろう付けシート心材における粒子の非常に大きい圧延面積部を示している。この視図は、ろう付けシートをろう付け温度にした後、チューブストックの外面から凝固したろう付け合金を軽くサンディングすることで得られる。

第6a図～第6c図は、本発明の処理により作られた本発明のろう付けシートの粒子の分散(圧延鑄造ライナー、心材の圧延鑄造時に圧延鑄造装置のローラーで積層される)、すなわち第6a図、をインゴットの熱間圧延に基づく従来技術のろう付けシート、すなわち第6b図および第6c図、との比較を与える。何れの場合も、心材10、12および14はAA3003基合金であり、ろう付け合金クラッド16、18および20はAA4104である。本発明のろう付け合金

クラッドの粒子は、従来技術のクラッドと比較して、等軸が優勢である。本発明の心材10の粒子は単峰性 (unimodal) の分散であり、従来技術の心材のそれは2峰性 (bimodally) の分散である。

第8図は本発明の圧延鑄造された心材対従来技術のDC (直接チル) インゴットから得た心材、の場合のAA3003の金属間化合物粒子の異なる分散を示している。圧延鑄造の場合においては、金属間化合物粒子の単峰性の対数基準の粒子寸法分布があり、平均対数面積部分は2平方マイクロメートルより小さい、好ましくは1平方マイクロメートルより小さい。対照的に、DCインゴット材料には明瞭な2峰性すなわち2つのピークのある分散が生じる。この異なる分散は実際のところ第6b図および第6c図を第6a図と比較して明白となる。第8図のデータは、走査電子顕微鏡 (SEM) とインターフェースで接続されたルモン・イメージ (LeMont Image) 分析装置を使用して測定される。走査電子顕微鏡とインターフェースを有する他の画像分析装置が等価なデータを発生させることに利用できる。走査電子顕微鏡とインターフェースで接続されたIBAS装置は他の1つの例である。

これらの分散形式の情報およびその表示は、「対数基準分散」および「平均対数 (X)」を含めて、ここでXは関係する例えば面積のようなパラメータであるが、「決定のための確率表」という本、ジェームス・アール・キング氏、インダストリアル・プレス・インコーポレーテッド、1971年、から得ることができる。

第7図はシミュレートしたろう付けサイクルの後の、本発明の圧延鑄造された予めH198の調質とされたAA6951心材の粒子組織を示している。

第9a図～第9d図は本発明のろう付けシートフィンストックの後方散乱した電子像およびX線マップを示しており、これにおいてAA3003基心材合金に対して圧延鑄造装置のローラーによりクラッド加工される前に、純Zn中間層がAA4045ろう付け合金ライナー上にアークスプレーされた。ろう付けライナーと心材との相対位置はそれぞれSiおよびMn X線マップによって見ることができる。最終ゲージに対するシートの全ての熱および機械的処理が終わった後、Zn X線マップはZn位置を示す。後方散乱した電子像はアルミニウムマトリッ

クスよりも原子数が局部的に多い面積部分で輝く。したがって、大半の輝く粒子の面積部分は鉄およびマグネシウムを含有し、これらの粒子は珪素を含有するろう付け合金クラッドにおけるよりも、むしろ心材で優勢である。第9a図～第9d図は背景ノイズを含んでおり、したがってこれらは実際に定性的であり、相対的強度により高集中面積部分を示す。

第10図は本発明の変形例の出口側での積層によって製造される本発明のろう付け製品を示す顕微鏡写真である。AA3003心材およびAA4045クラッドの両方が最初は個別に圧延鋳造即ちロール鋳造され、次に引き続いて一緒に圧延されて結合製品を製造するようになされる。

工程概略図を参照すれば、第11a図は内部冷却された鋼製ローラー24aおよび24bを含む圧延鋳造装置22、および溶融アルミニウム合金25を供給する供給装置を示している。供給装置は樋26、タンディシュ(tundish)すなわちヘッドボックス28、および鋳造装置の給送装置すなわちノズルチップ30で構成される。本発明によれば、ライナー材の帯32は方向36へ向かって回転するコイル34からの巻き取りによって圧延鋳造装置即ちロール鋳造装置へ供給される。帯32は、ローラー28aおよび24bが方向40aおよび40bに向けて回転することによりローラー入口38に引き込まれる。制動装置42は帯32の張力を調節する。凝固した合金25およびバンド32の熱間加工は、対向する軸の軸受荷重 $L_1$ および $L_2$ により示されるように、ローラー入口38にて生じる。合金化成分が給送装置44から直接に通路26に添加できる。第11a'図は第11a図の詳細であり、帯32から作られたライナー46合金46および合金25から作られた心材合金48を含んで、圧延鋳造複合製品を示している。

第11b図の機械は、ライナー材の他の帯、すなわち帯50を方向54へ向けて回転して、コイル52から巻き取ることで圧延鋳造装置の他側へ給送する手段を備えている点で第11図のものと相違する。帯50は、ローラー24aおよび24bの方向40aおよび40bへ向かう回転によりロール入口38へ引き込まれる。制動装置56は帯50の張力制御を可能にする。第11b'図は第11b図の詳細であり、帯50で作られたライナー合金58を含めて圧延鋳造複合製品

を示している。

第11c図の機械は、複合材の熱スプレーされる中間層を形成する手段を備えている点で第11図のものと相違する。熱スプレー付着ステーション60aおよび60bが例えば亜鉛の被覆を帯32および50にスプレーする。帯上のこの被覆は圧延鑄造複合製品の中間層62aおよび62bとして第11c'図に詳細に示されるように行われる。

第11d図は第11a図～第11c図の処理の概略において $L_1$ および $L_2$ の好ましい値の範囲を示している。

第11e図は本発明の変形例の出口側で積層する処理の実施例を示している。固体アルミニウム合金の帯64は、溶融アルミニウム合金25の凝固製品として圧延鑄造装置22の出口側66から出てくることが示されている。帯64は、必要ならば表面準備処理を行われる。この場合、帯はMIA（磁氣的発生アーク）クリーニングヘッド68により表面準備処理を行われ、これに関しては第11i図および第11j図に関連して更に詳細に以下に説明する。更に、帯64は適当な加熱源70により予熱される。圧延鑄造装置22から出た帯64の移動と同時に、アルミニウムライナー合金の帯72がライナー巻き取りステーション76のコイル74から給送される。帯72は、必要ならば同様に表面準備処理が行われる。この場合、帯は表面準備処理をMIA（磁氣的発生アーク）クリーニングヘッド78により行われて示されており、これはヘッド68の方法で構成されており、この構造は第11i図および第11j図に関連して以下に説明される。ある種の場合、ヘッド68および78のただ1つのヘッドで十分である。帯72は加熱ローラー80で予熱され、また次に圧延ミルで帯64に結合されて、第11e'図に示されるようにアルミニウム心材合金の帯64とアルミニウムライナー合金の帯72とで構成されたクラッドシート製品84を形成するようになされる。クラッドシート製品84の一例は、以下の例の項に使用されるようなAA3003心材およびAA4045ライナーで構成されたろう付けシートである。

第11f図の機械は第11e図のものとはライナー材の他の帯すなわち帯86を圧延ミル82の他側に給送する手段を備えている点で相違する。表面準備が付加されて備えられたMIAクリーニングヘッド88により帯64の両側に行われ

る。帯86はコイル90から給送されてMIAクリーニングヘッド92によりクリーニングされる。クラッドシート製品は第11f図に示されるように心材合金の帯64と、2つのライナー合金のバンド72および86とにより構成される。

第11g図は例えばアークスプレーのような熱スプレー処理により心材にろう付けクラッドを付与する実施例を示している。帯64は圧延鑄造装置22から出て、この場合はスクラッチブラシ94で表面準備処理を施される。帯は次に70にて余熱去され、そこから熱スプレー付着ヘッド96の上を移動され、この間、アルミニウム-珪素ろう付け合金が付与されて、第11g'図に示されるように心材合金の帯64と、アルミニウム-珪素ろう付け合金のアルミニウムライナー合金100とで構成されたアルミニウム複合製品98を、形成するようになされる。この第11g図の処理で製造されるろう付けシートは、例えば以下の例の項に使用されるようなAA3003心材とAA4047ライナーとで構成されることができる。

第11h図の機械は第11gのものとは、第2ライナーをスプレーする熱スプレー付着ヘッドすなわちヘッド102と、付加されるスクラッチブラシ94aとを備えて、第11h'図に示されるような心材合金すなわち帯64および2つのライナー合金すなわち層100および106で構成された両側クラッド製品104を形成するようになされた点で相違する。

第11i図および第11j図は、第11e図および第11f図に使用するMIAアーククリーニングヘッドの例を示している。この装置は1991年3月18日付けで出願された「アーク粒子リソプレート (Lithoplate) およびそれを製造する2段階方法」と題する米国特許関連出願第07/670576号明細書により完全に開示されている。米国特許関連出願第07/670576号明細書の内容およびその対応する1992年9月23日付けで発行されたヨーロッパ特許出願公開第0504811A1は、参照することでここに組み入れられる。

第11i図はMIAアーククリーニングヘッドの一部の斜視図であり、前記部分は楕円電極41とされ、これはクリーニングされる材帯、例えば第11e図の帯72の上に位置されて示されている。帯は矢印109の方向に電極に対して相

対的に移動される。楕円形電極は少なくとも表面処理されるシートと同じ幅であることが好ましい。この楕円電極はシートよりも幅広く、シートの範囲外に位置する楕円の2つの円弧からアークが発生されるようになされることが更に好ましい。従来のDC逆極性溶接アークが楕円電極41とシート72の表面との間に発生される（開始および安定化のために必要ならば、重畳した高周波電流で）。アークは電極とシート72の表面との間に形成された楕円通路のまわりを矢印109'で示されるように移動し、回転する。アークの回転は第11j図の以下の記載に説明される理由により発生し、このアークの回転は早いのでライン108で示されるようにアークのカーテンが見えるほどである。アークのシート表面との作用が、点彩した面積部分で示されるようにシートをクリーニングする。

第11j図は電極41の側面図であり、ヘッドの一部にアーク回転コイル110が含まれて示されている。コイル110はDC電流により付勢されたときに一定磁界を発生して、アークを電極により説明される楕円通路のまわり素早く移動または回転させる。適当に取付けられたコイルが第11j図に2つのDCコイル横断部分110aおよび110bとして示されている。このコイルは米国特許第2280800号明細書で始めて教示された磁氣的に発生されるアーク(MIA)溶接の分野で周知のように回転する。適当強度の適当形状の永久磁石も使用される。

作動において、空気シリンダ、電気空気制御装置、および同様装置（全てが示されているわけでない）が、プラズマを発生する関係に楕円すなわち長円形の電極をシート表面に対して位置決めするために使用される。電極およびアルミニウムシートの何れとも反応しないイオン化ガス（図示せず）が十分な流量で楕円電極の廻りに流されて、大気ガスの排除を補償するようになされる。ガスを保存するために、包囲体がヘッドの上から形成され得る。

使用されたDC電流は、 $0.78 \sim 約 15.5 \text{ wh/cm}^2$  ( $0.005 \sim 約 0.1 \text{ kwh/ft}^2$ ) の範囲であり、使用された正確な量は電極下方を移動するシートの選択された線型速度、シート表面上の汚染量（潤滑剤および酸化物）および準備された表面の所望の組織によって決定される。この電流は、熔融スポットや非均一表面部分を防止するために、安定した出力電流を有し、高電流/電

圧スパイクのないことが好ましい市販のDC溶接電源から供給される。オープン回路電圧は約10Vから60Vまでの範囲で変化できる。

第12a図は本発明の製品の冷間圧延を示す。例えば、第11a'図、第11b'図および第11c'図の何れかに図示されたような製品は、H24加工度のような所望の製品加工度を達成するための処理で冷間圧延されることができる。第12a図に示された処理において、厚い製品63は移動ライン65、すなわち水平にローラー64aおよび64bに進入し、薄い製品66が出ていく。

第12b図はシート角度を使用した製品の冷間圧延を示している。「角度」は圧延されるシートがローラー入口に進入する角度であり、この場合は角度 $\alpha$ である。第11b'図の製品を圧延する場合、シート厚さの上半分は下半分よりも大きく低減される。したがって、頂部ライナーは底部よりもライナーよりも薄くなり、クラッド比率を変化させる。第11a'図の製品が給送されるとき、これは複合材におけるクラッド厚さの比率を低減する方法となり、この場合の厚さの比率は上述の仕様である。

第13a図および第13b図は本発明のろう付け組立体を示しており、これは圧延鑄造装置のローラーにて積層されて製造されたろう付けシートを使用して作られている。ろう付けシートの心材であるAA3003のフィン68がAA4104ろう付け合金70によりインゴットから作られたAA3003の基体72に結合されていることが理解されよう。ろう付け合金は真空ろう付け作業時に心材から溶融し、フィン68と表面72との間に流れ込んでフィン68と基体72との間に境界面およびフィレットを形成した。基体72は、例えばラジエータまたは蒸発器のチューブとされて、フィン68がチューブの熱交換器として作用するようになされる。

#### 例

本発明の他の説明は以下の例である。

#### 圧延鑄造装置のローラーにおいて積層する例

直径の測定値が911mmである一対の水冷ローラーで構成された鑄造型が1面にてクラッド材を製造するために使用された。アルミニウム充填材は、本質的に鉄0.3%、珪素10%、および残部アルミニウムすなわちAA4045から



なるコイル形の0.406 mm (0.016 インチ) 厚のシートであった。この材料は頂部または底部ローラーの何れかに沿って給送され、その際材料には3.16 kg/mm<sup>2</sup> (45 psi) の制動圧力として逆張力が加えられた。80° の接触円弧が充填材と鑄造ローラーとの間に保持された。充填材は鑄造ローラー入口に荷重が発生される前に制御された30%の伸びを受けるのであり、この荷重は付与されるクラッドの比率を制御するためにクラッド材に必然的に熱間変形を与える。

心材用の溶融材は、珪素0.25%、鉄0.62%、銅0.15%、マンガン1.15%および残部アルミニウム（すなわちAA3003）を含有しており、688°C (1270°F) の鑄造温度および1372 mm/分 (54 ipm) で鑄造されて、6.25 mm (0.246 インチ) の厚さの複合クラッド材を形成した (0.305 mm (0.012 インチ) 厚の充填材シートで、5%クラッド材に仕上がっている)。

このクラッド材は1.52 mm (0.060 インチ) 厚まで冷間圧延された後、427°C (800°F) で2時間にわたり焼鈍されて、片側に5%充填材を有する0加工度のろう付けシートを得た。

この材料は以下の0加工度の機械的性質、すなわち引張強度（極限）1533 kg/mm<sup>2</sup> (21.8 ksi)、降伏強度（伸び=0.2%）850 kg/mm<sup>2</sup> (12.1 ksi)、および伸び24.0%を有していた。対比として、同じ厚さ、組成および加工度仕様を有するが従来技術の熱間圧延インゴット処理で作られたろう付けシートでは、引張強度が1335 kg/mm<sup>2</sup> (19.0 ksi) を超えるものは知られていなかった。本発明により作られた材料は従来技術のろう付けシートより十分に強度が大きい利点を経験できる。

同様に圧延鑄造装置のローラーで積層されて作られ、全厚が0.3 mmで、心材の両側に10%クラッド厚を含んでなり、この心材のアルミニウム合金は珪素0.7~0.9%、マンガン1.0~1.3%、クロム0.05~0.15%、チタン0.1~0.2%を含有しており、片側のクラッドのアルミニウム合金はマグネシウム2.0~2.4%、亜鉛1.8~2.2%を含有し、他側のクラッドのAA4045（米国特許第5011547号が恐らく関連する）は以下の

H34加工度の機械的性質、すなわち引張強度（極限） $2095\text{ kg/mm}^2$ （ $29.8\text{ ksi}$ ）、降伏強度（伸び $=0.2\%$ ） $1757\text{ kg/mm}^2$ （ $25\text{ ksi}$ ）、および伸び $12.5\%$ を有するろう付けシート材が作られた。対比として、同じ厚さ、組成および加工度仕様を有するが従来技術の熱間圧延インゴット処理で作られたろう付けシートでは、引張強度が $1757\text{ kg/mm}^2$ （ $25\text{ ksi}$ ）を超えるものは知られていなかった。

#### 出口側での積層の例

最初の試行は圧延鑄造AA3003-AA4045合金のサンドイッチで行われ、これは最大 $566^\circ\text{C}$ （ $1050^\circ\text{F}$ ）まで余熱され、また40%まで圧下された。このサンドイッチの組合う面は蒸気脱脂され、圧下される前にスクラッチブラシ処理された。ライナーは20、30および40%の圧下後に手で心材に積み重ねられた。2つのサンドイッチは各々の圧下にて運転された。各圧下の試料は更に室温にまで冷却された後、 $2.03\text{ mm}$ （ $0.080\text{ インチ}$ ）まで更に圧下された。熱間圧下および冷間圧下された試料のろう付け合金溶融試験は、20%圧下まではクラッドが心材に対して良好に結合していることを示した。ライナー合金の溶融試験は、試験すべき試料を垂直から約 $30^\circ$ の角度として炉内に配置し、約 $604^\circ\text{C}$ （ $1120^\circ\text{F}$ ）まで加熱することを含む。ライナーは溶けて試料の下端へ流れ流。溶融したろう付け合金が完全に合金表面を濡らしたならば、ライナーは心材に対して金属組織学的に恐らく結合される。ライナーが心材合金で完全に濡れないが、スキップ（skip）またはプリスター（blister）を残すならば、ライナーは心材合金に良好に結合されない。試料による金属組織学的な試験によれば、冷間圧延された試料の何れにおいても心材とライナーとの間の結合線を全く示さず、30%および40%で圧下された試料でも示さなかった。20%圧下の試料は結合線のある証拠を示した。

上述の圧延試行および試験は、受け入れたままの（クリーニングしていない）AA3003-AA4045合金シートのサンドイッチに対して繰り返された。ライナーの溶融試験および金属組織学的試験の結果は上述の結果と表示に似ていた。

上述した試行は $232^\circ\text{C}$ （ $450^\circ\text{F}$ ）の温度に予熱された受け入れたまま

の（クリーニングしていない）AA3003心材およびAA4045ライナー合金シートのサンドイッチに対して繰り返された。ライナーは40%圧下より小さくは心材合金に張り付かなかった。40%圧下でさえ、たいしたほどでなかった。この試料は次に2.03mm（0.080インチ）まで冷間圧延された。ライナー溶融試験は心材の表面に多数の四散した小さな膨れ（プリスタ）を示し、これはライナーの心材に対する結合が不完全であることを示した。

#### 腐蝕保護としての亜鉛スプレーの例

幾つかのAA4045シート試料がTAF Aアークスプレー装置を使用して純亜鉛をアークスプレーされた。この装置はニューハンプシャー州コンコルドのハーバートTAF Aテクノロジーズ社により製造されたモデル30\*8B35350Ampアークスプレー電源ユニットおよびモデル8830アークスプレーガンを含んでなる。次の厚さ、すなわち0.0254mm（0.001インチ）、0.0508mm（0.002インチ）および0.0762mm（0.003インチ）が0.0508mm（0.002インチ）厚の4045シートの試料の上に、次のアークスプレーパラメータ、すなわち150アンペア、27~28V、2.11kg/mm<sup>2</sup>（30PSI）の霧化空気、および76.2mm（3インチ）~101mm（4インチ）のガンー物品間距離でスプレーされた。アークスプレーの前に、シート試料は粗いワイヤーホイールにより圧延方向およびその方向に90°の両方向にブラシ掛けされた。0.508mm（0.020インチ）厚のシートがブラシ掛けの後に蒸気脱脂された。0.60mm（0.235インチ）のシート試料は行われなかった。

#### 熱処理可能なろう付けシート心材に対し

##### 拡散バリヤを付与する例

0.508mm（0.020インチ）厚のAA4045のシート試料が上述のTAF Aアークスプレー装置を使用して、0.0508mm（0.002インチ）厚のAA1100およびAA1260アルミニウム合金をスプレーされた。スプレーパラメータは、160アンペア、28~29V、2.11~2.25kg/mm<sup>2</sup>（30~32PSI）の霧化空気圧、および76.2mm（3インチ）~101mm（4インチ）のガンー物品間距離であった。スプレーの前に、シー

ト

試料は上述のようにブラシ掛けされた後、蒸気脱脂された。AA1100 (99.00% Al) および AA126088 (99.60% Al) アルミニウム合金が拡散バリア合金として使用された。何故ならば、これらは溶接電極として利用できる最も純度の高いアルミニウム合金だからである。純粋なアルミニウム合金は珪素が熱処理可能な心材合金中に拡散することを良好に防止するが、この添加保護（恐らく少量）が添加される材料の費用に悪い影響を与えるならば、疑問である。また、上述で注目したように、アルミニウム-マンガン合金は珪素の浸透を防止するバリアとして使用できる。

アークスプレーにより心材にろう付けクラッドを付与する例

5.334 mm (0.210 インチ) 厚の圧延鋳造 AA3003 シートの試料が上述した T A F A アークスプレー装置を使用して AA4047 をスプレー被覆された。幾つかの表面準備が評価された。スクラッチブラッシングはその後に溶剤でクリーニングを行うか否かに係わらずに 0.559 mm (0.022 インチ) 厚までの被覆を、剥離が生じないで付与できるようにした。MEK による溶剤拭き処理は、0.254 mm (0.010 インチ) 厚の被覆を剥離を生じないで可能にした。蒸気脱脂は 0.457 mm (0.018 インチ) 厚までの被覆を可能にした。被覆は以下のアークスプレーパラメータ、すなわち 150 アンペア、27 V、2.11 kg/mm<sup>2</sup> (30 PSI) の霧化空気圧、および 76.2 mm (3 インチ) ~ 101 mm (4 インチ) のガン-物品間距離で付与された。

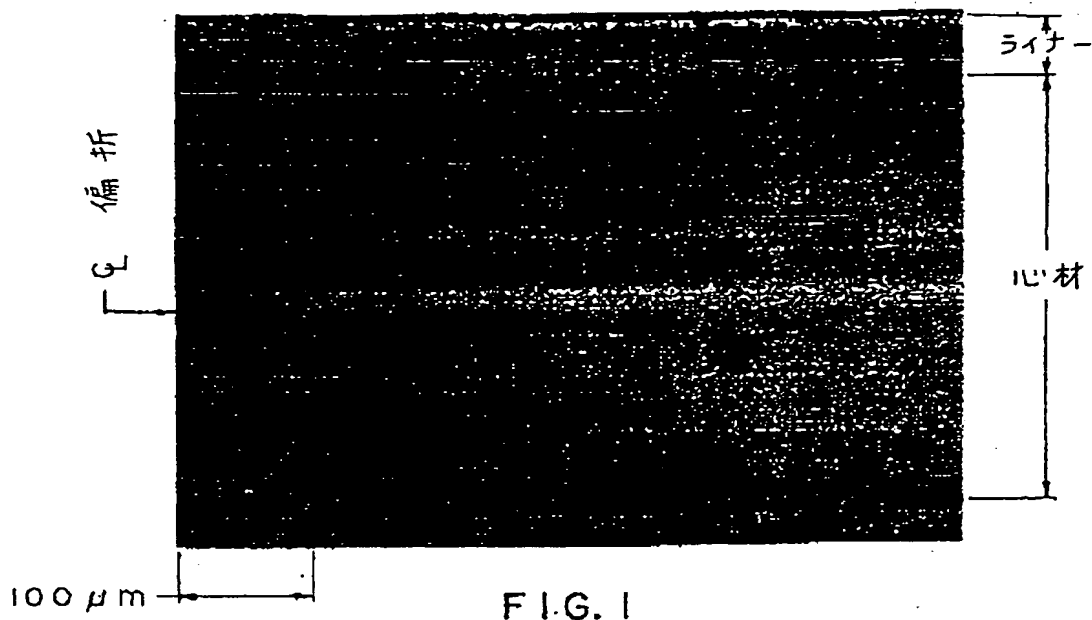
5.334 mm (0.210 インチ) 厚の 3003 Al 合金の圧延鋳造シート試料が T A F A アークスプレー装置を使用して 0.559 mm (0.022 インチ) 厚の 4047 Al 合金を上述のスプレーパラメータによりスプレー被覆された。表面はスクラッチブラッシングにより準備された後、蒸気脱脂された。これらのシート試料は 1.524 mm (0.060 インチ) まで冷間で圧下された。2.54 mm (0.100 インチ) ゲージ時に中間焼鈍が行われた。スプレーされた被覆はスポーリングすなわち剥離の痕跡を残さずに基体に良好に結合されるように認められた。予備的なろう付け試験は、この材料のろう付け性能が良好で

あることを示した。しかしながら、極めて少ない回数であるが曲げ試験が、厳しい曲げを受けたときに被覆がクラックを生じて剥離することおよびクラックが時に心材にまで進展することを示した。

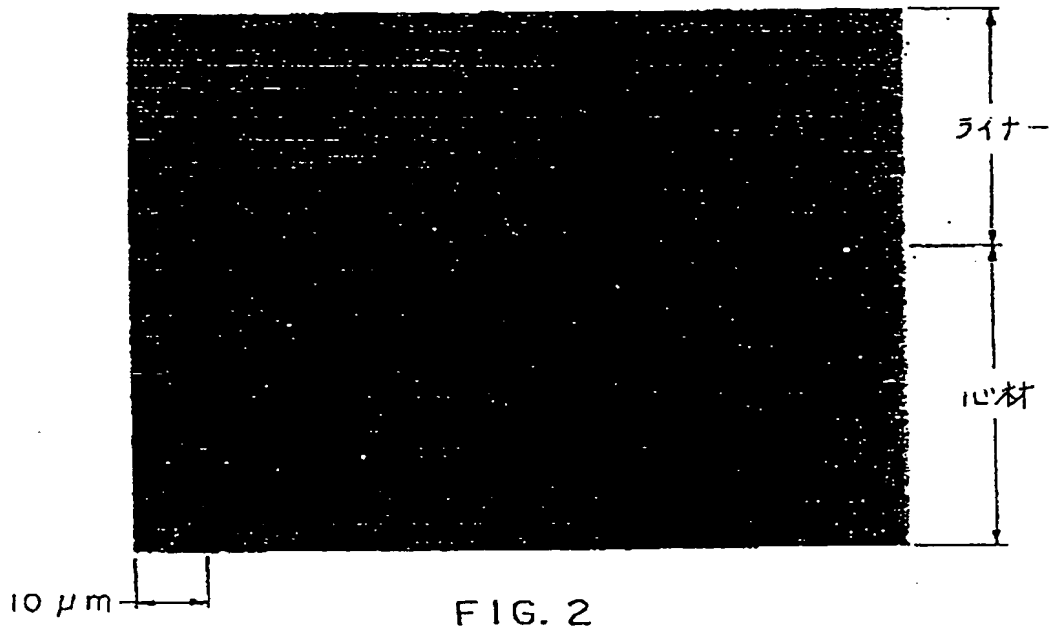
#### ろう付け組立体を作る例

第13a図および第13b図のろう付け組立体は真空ろう付け装置で達成される。炉の高温領域の温度は $599^{\circ}\text{C}$  ( $1110^{\circ}\text{F}$ ) に設定された。真空は、 $1.9 \times 10^{-5}$  トリチェリーであった。このろう付け組立体は適当治具と一緒に保持されてこの高温領域に挿入されて、4分間ほど $593^{\circ}\text{C}$  ( $1100^{\circ}\text{F}$ ) より高い温度に保たれる。このとき、真空は約 $6 \times 10^{-5}$  トリチェリーに低化される。

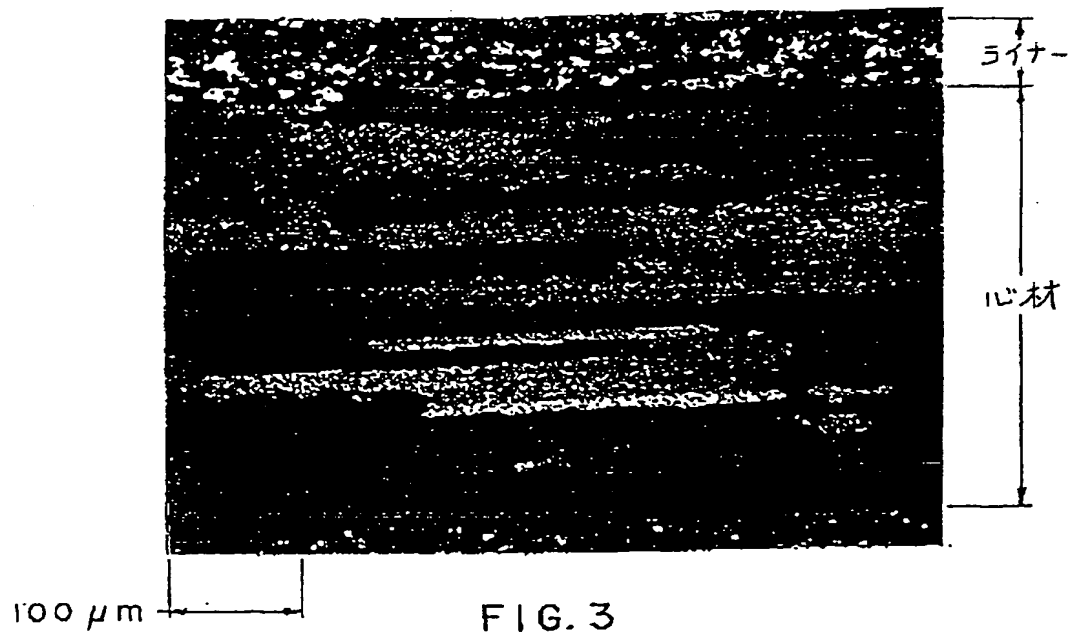
【図1】



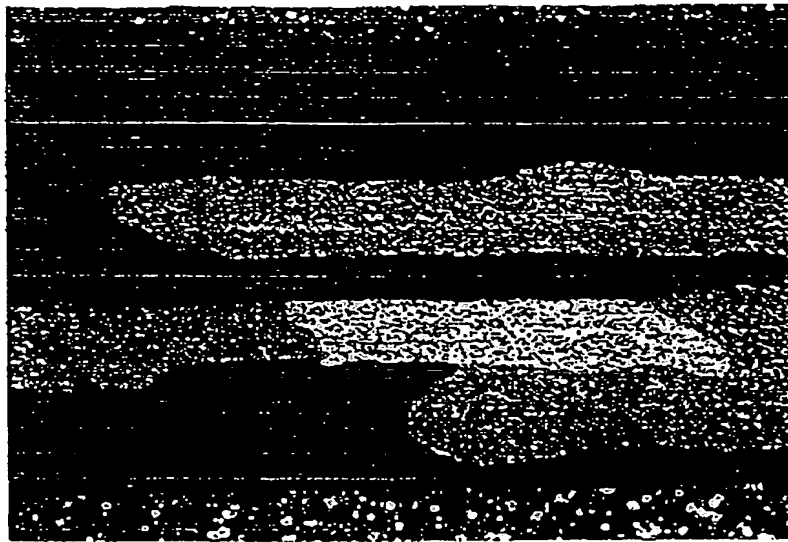
【図2】



【図3】



【図4】



100  $\mu$ m

FIG. 4

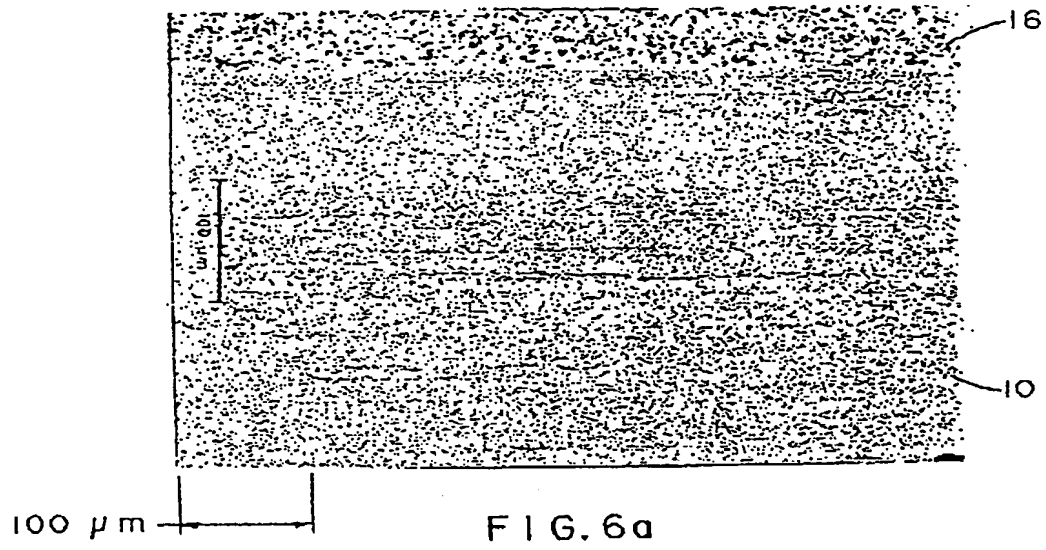
【図5】



1 mm

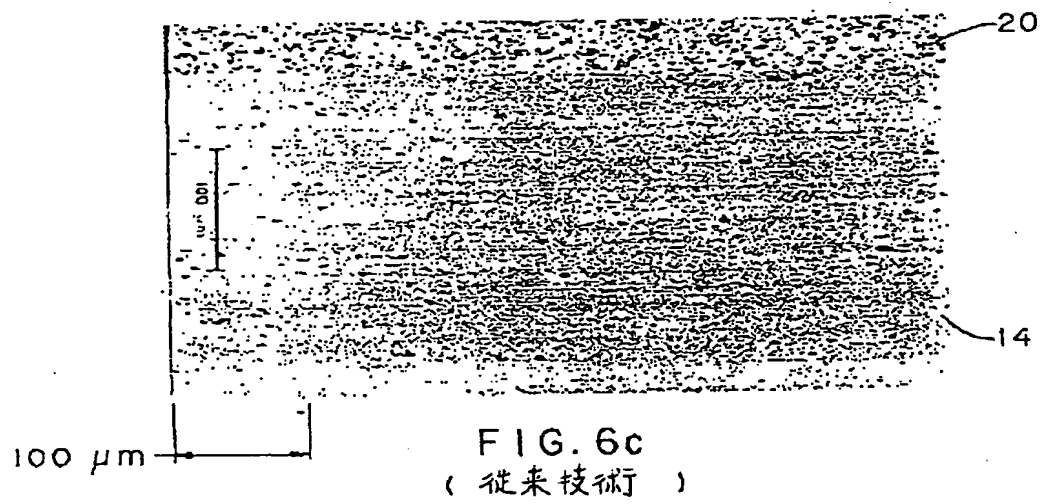
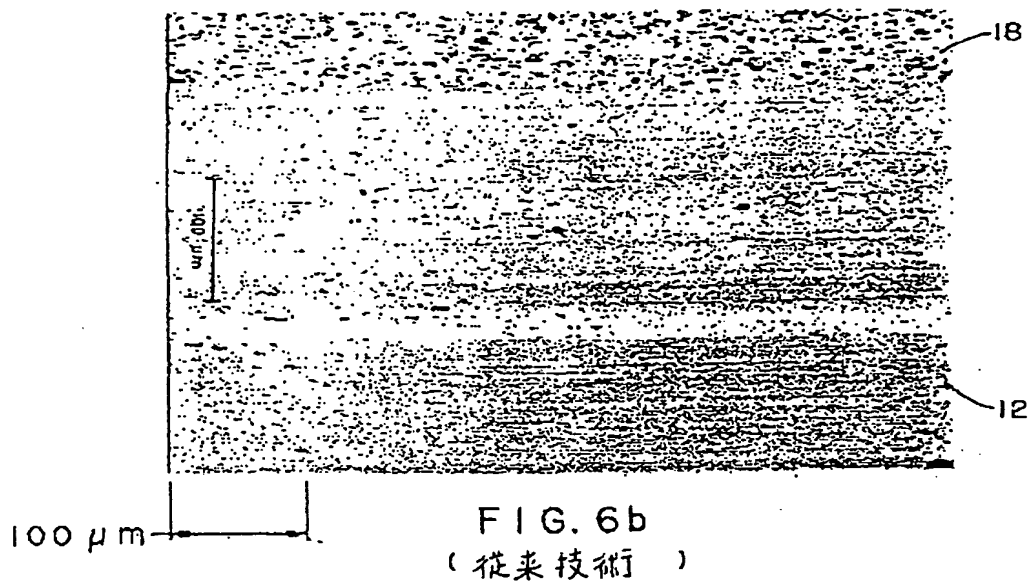
FIG. 5

【図6】

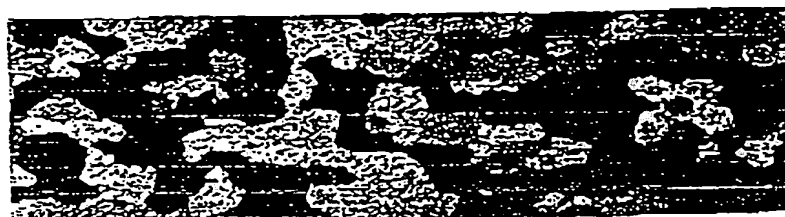




【図6】



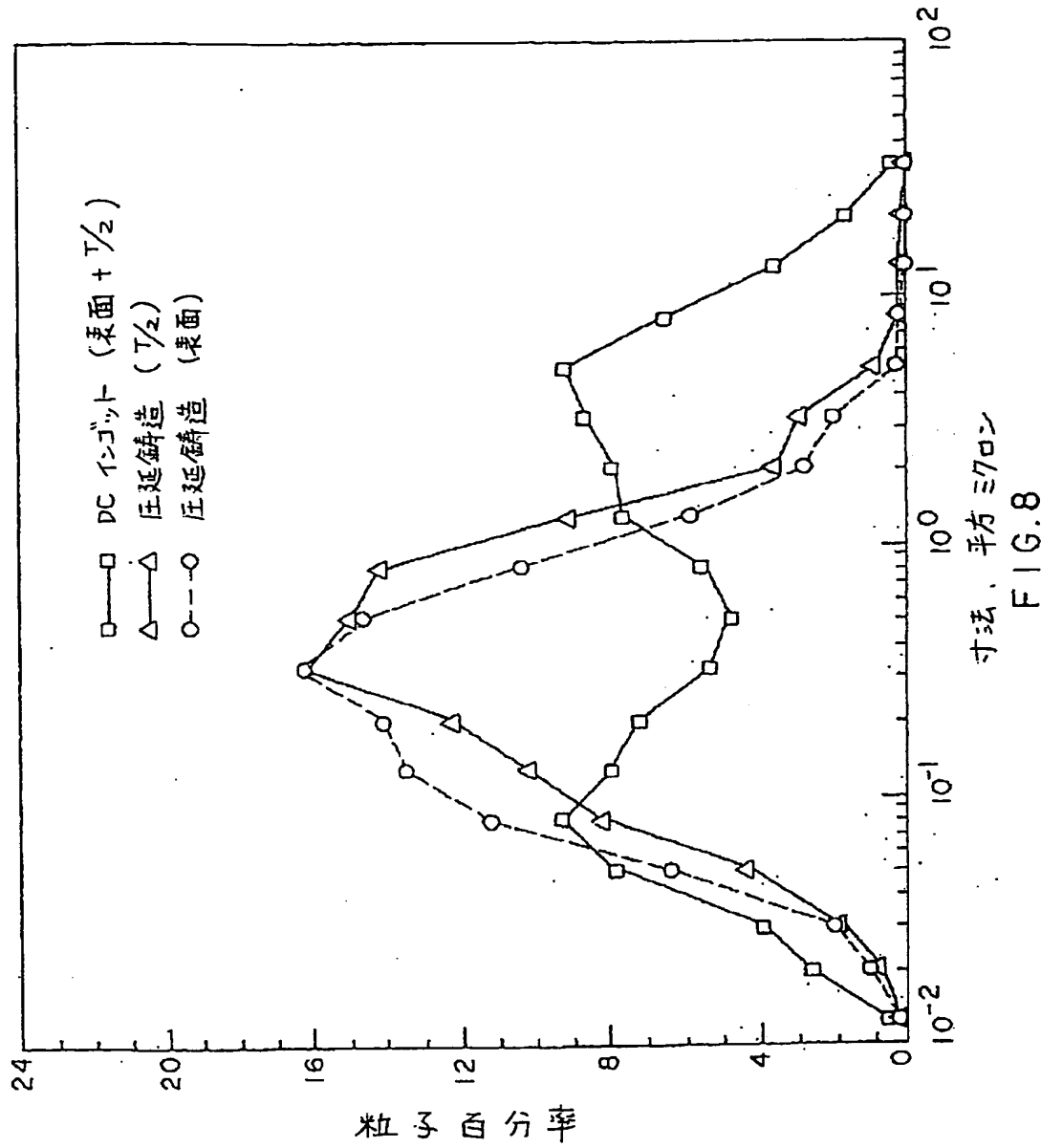
【図7】



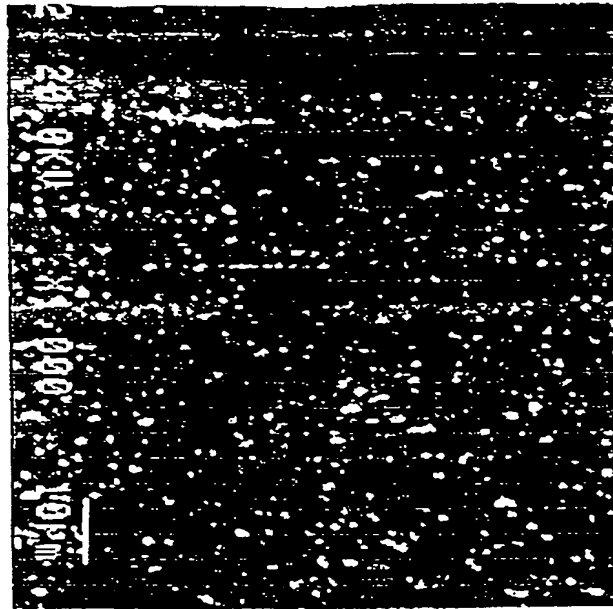
100  $\mu$ m

FIG.7

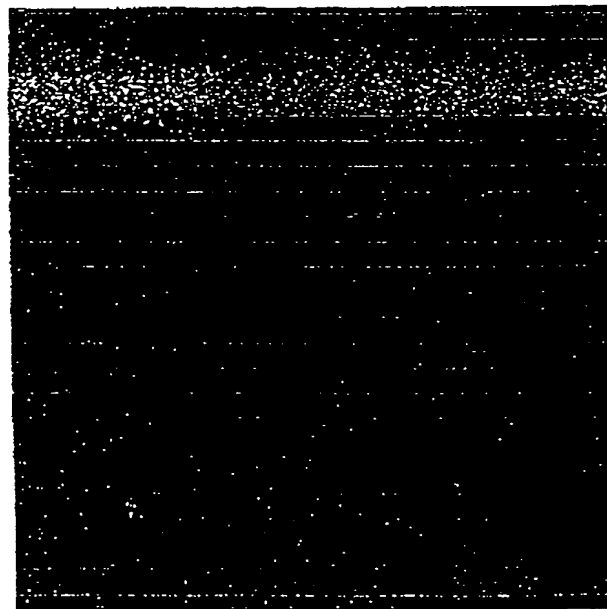
【図8】



【図9】

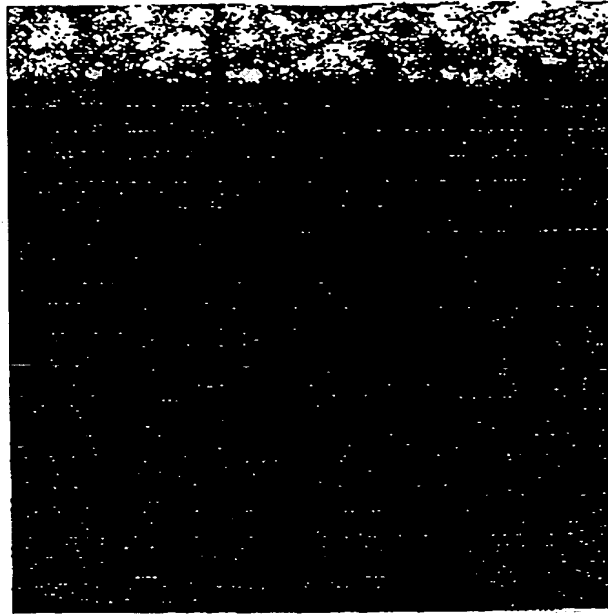


後方散乱  
電子像  
FIG. 9a

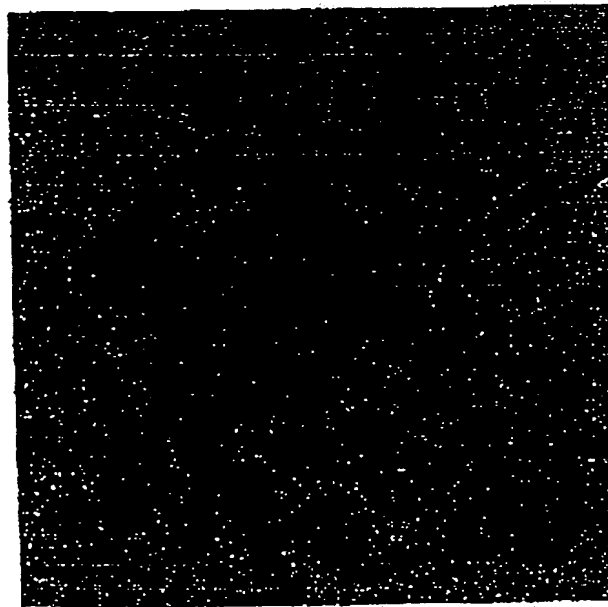


Zn X線マップ  
FIG. 9b

【図9】



Si X線マップ  
FIG. 9c



Mn X線マップ  
FIG. 9d

【図10】

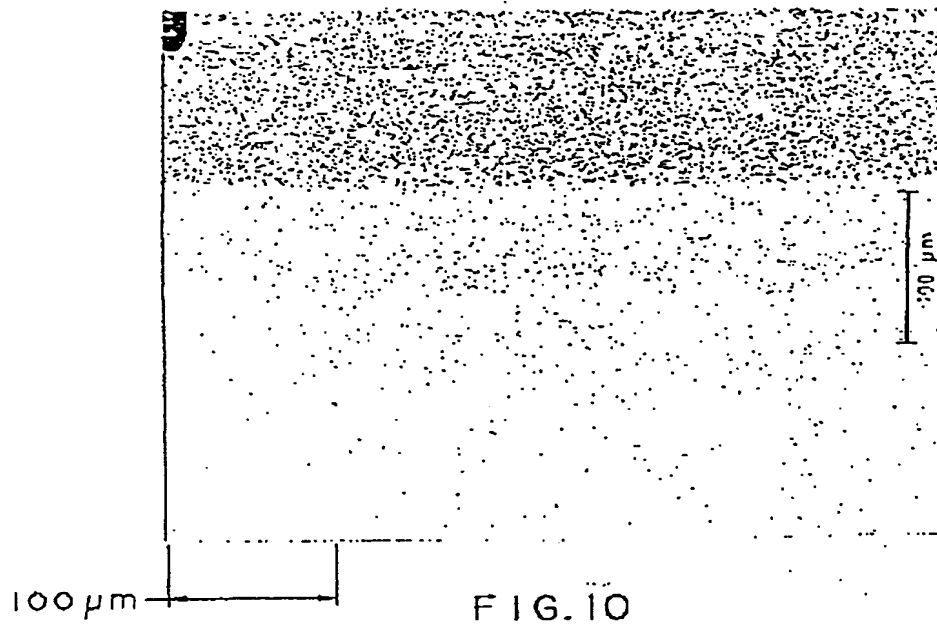


FIG. 10

【図11】

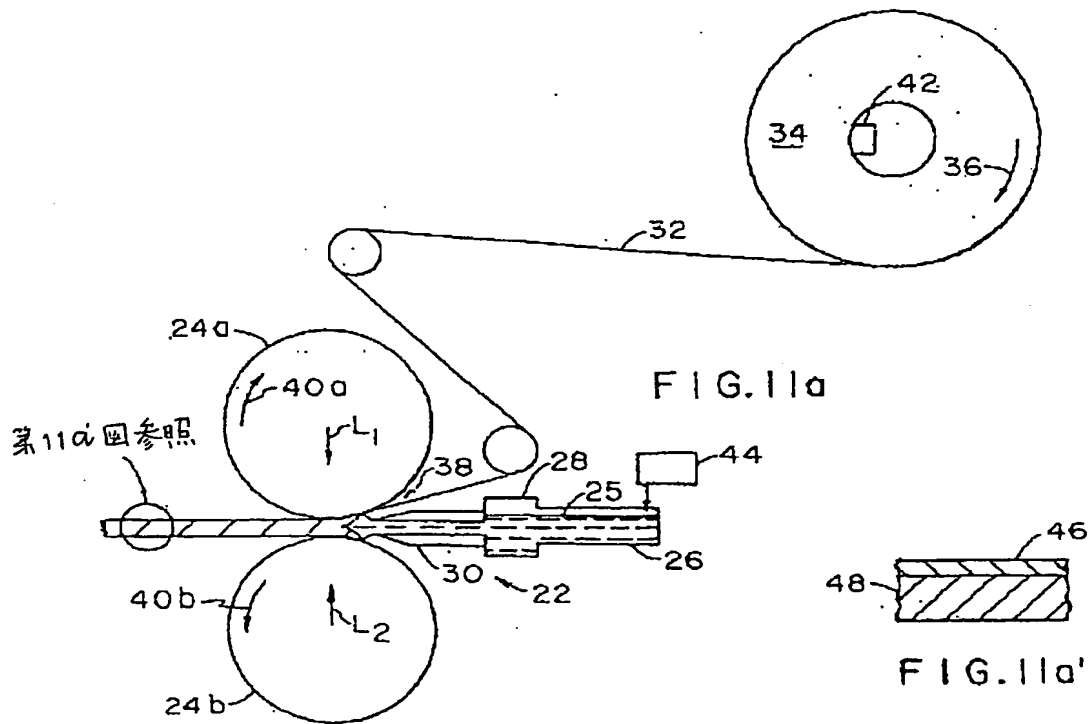


FIG. 11a

FIG. 11a'

【図11】

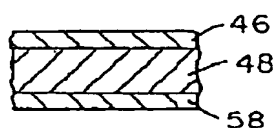


FIG. 11b'

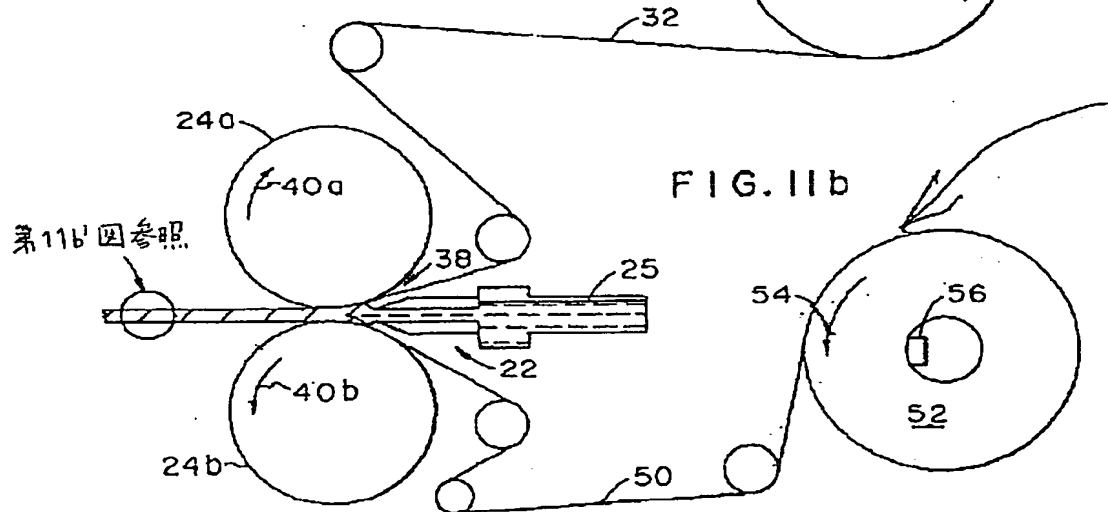


FIG. 11b

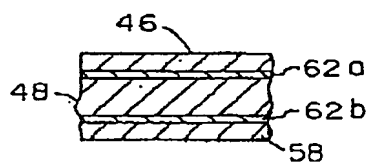


FIG. 11c'

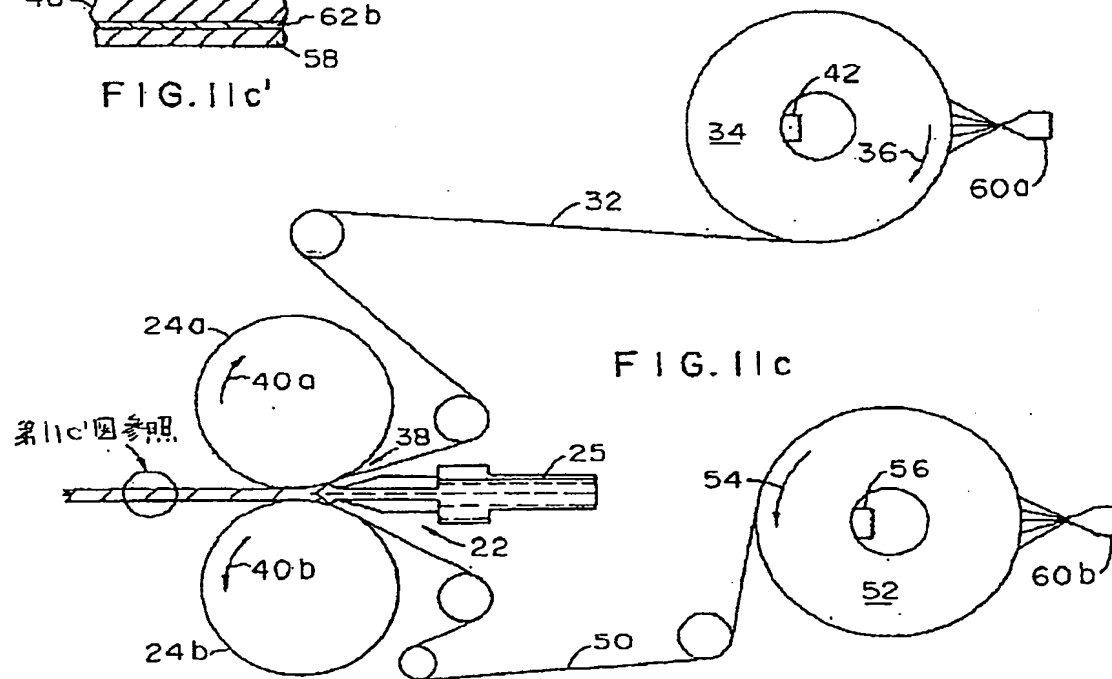


FIG. 11c

【図11】

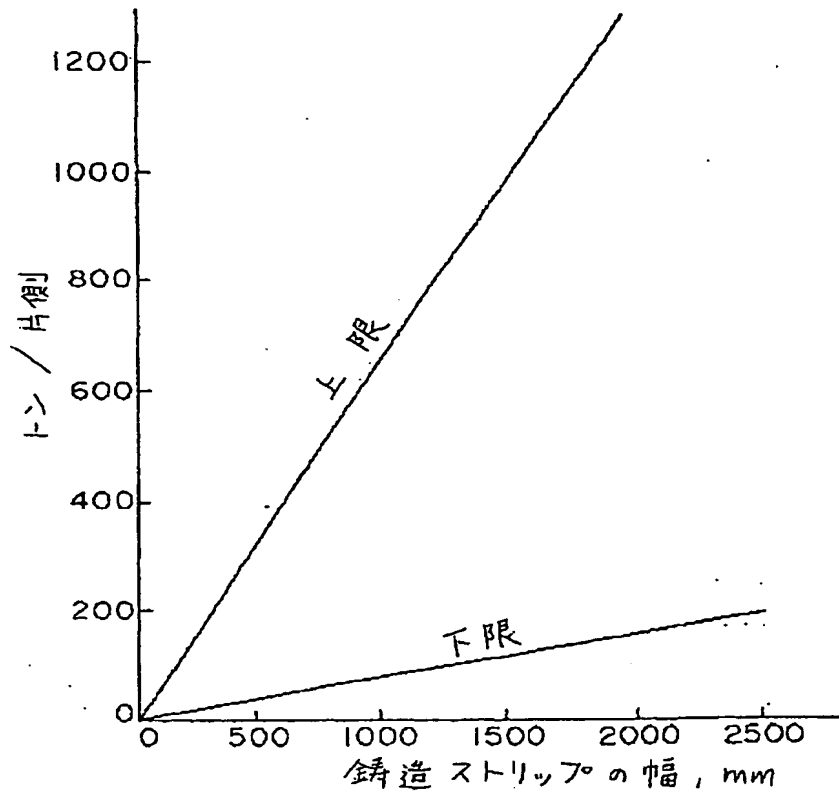


FIG.11d

第11e図参照

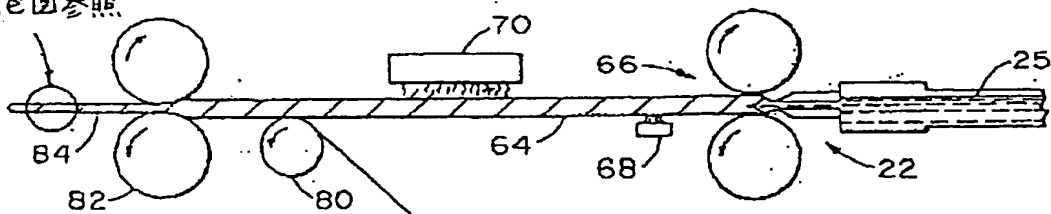


FIG.11e

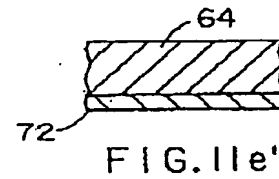
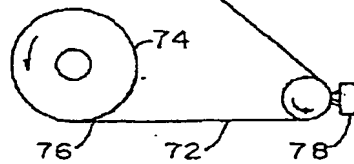
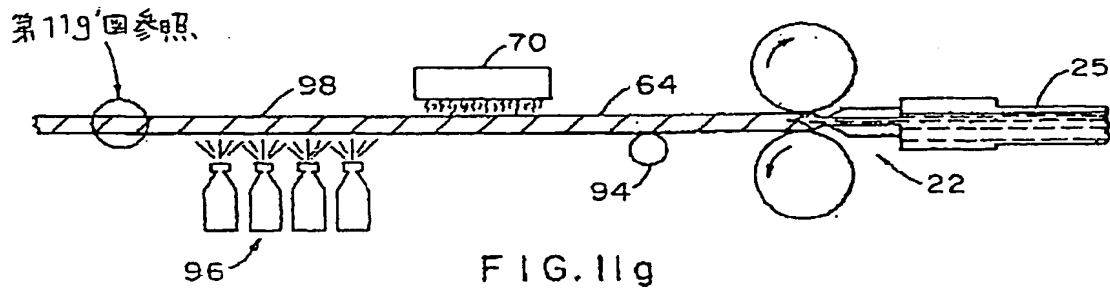
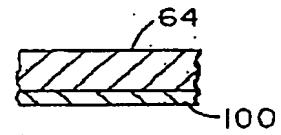
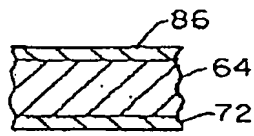
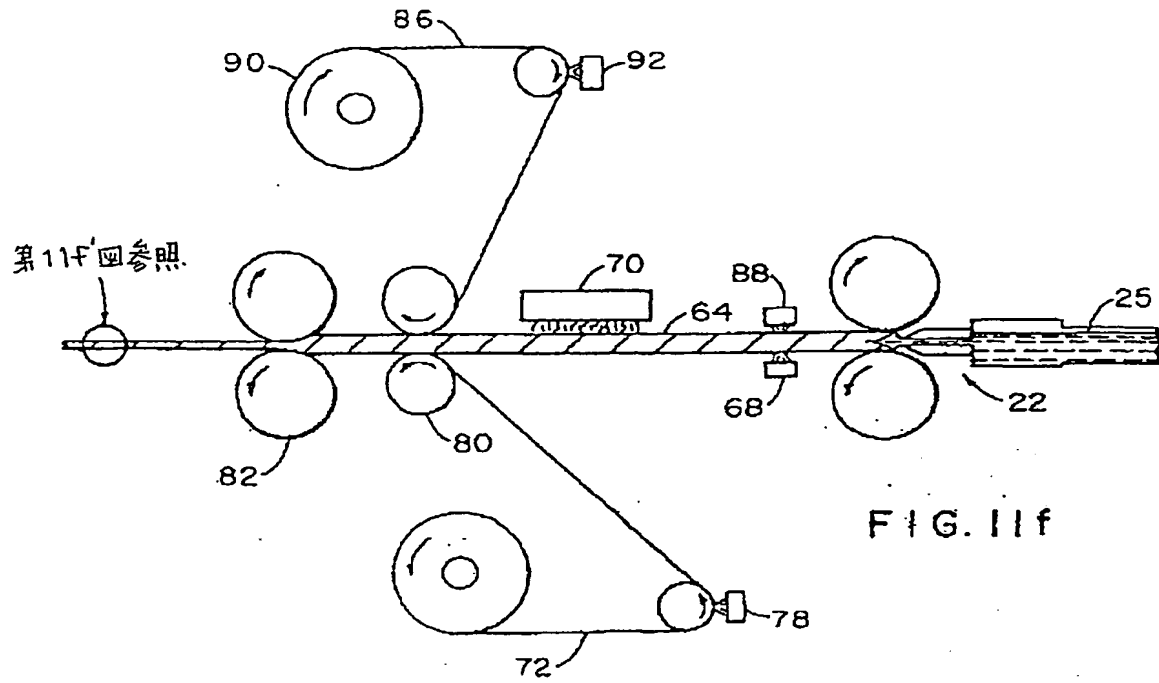


FIG.11e'



【図11】



【図11】

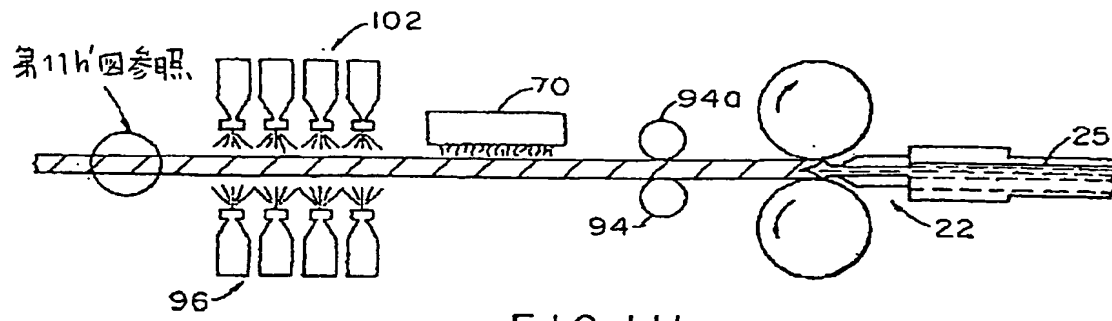


FIG. 11h

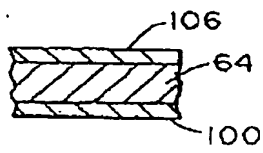


FIG. 11h'

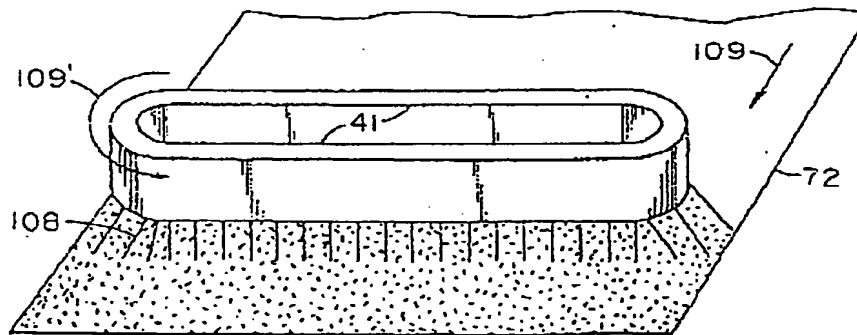


FIG. 11i

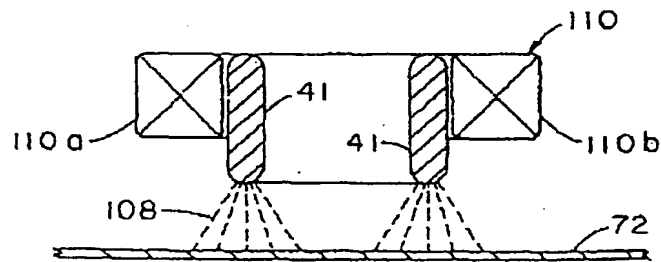


FIG. 11j

【図12】

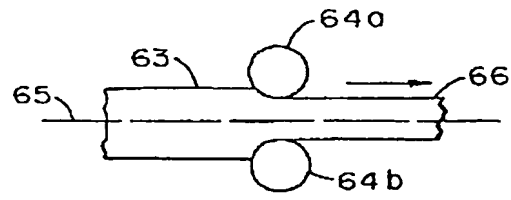


FIG. 12a

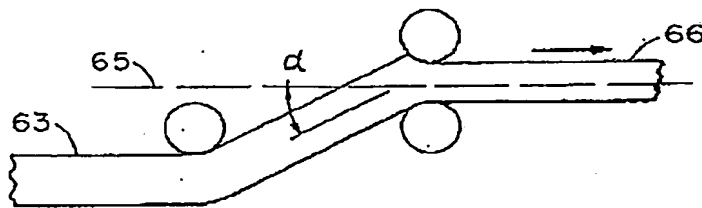


FIG. 12b

【図13】

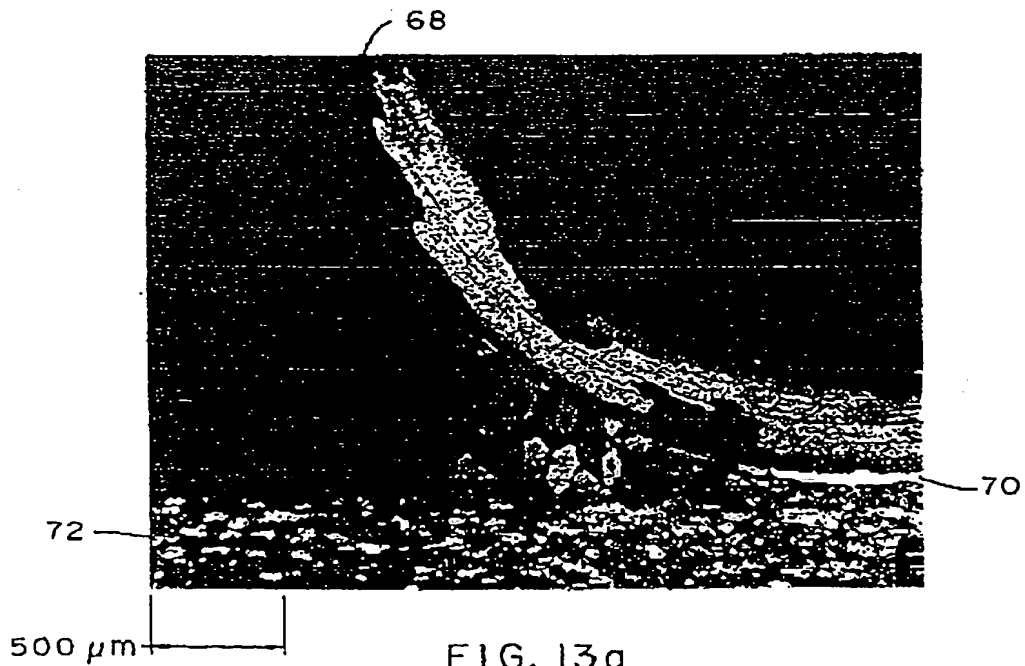


FIG. 13a

【図13】

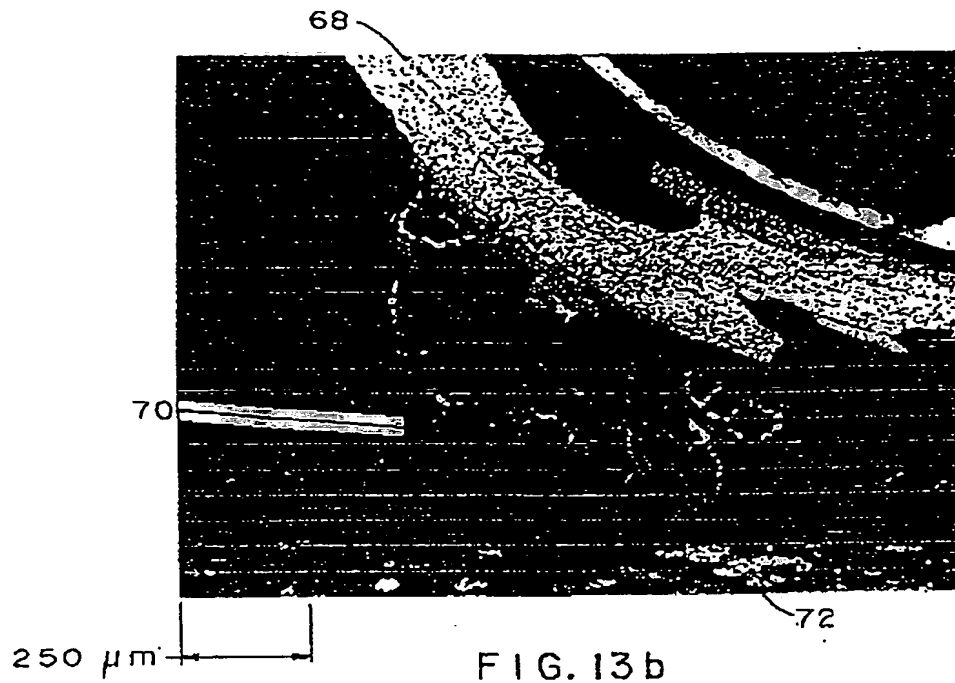


FIG. 13b

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 93/02924

International Application No.

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Of several classification symbols apply, indicate all <sup>1</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. 5	B32B15/01; B23K20/233	B22D11/00; B23K20/04; B22D11/06
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>2</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. 5	B32B ; B22D ; B23K	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched <sup>3</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT<sup>4</sup></b>		
Category <sup>5</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	FR,A,2 639 361 (GLYCO-METALL-WERKE DAELLEN & LOOS GMBH) 25 May 1990 *Claims 1,2,7,9,10,20,21,22* ---	1,8,15, 22,39,41
Y	FR,A,1 364 758 (COMPAGNIE GÉNÉRALE DU DURALUMIN ET DU CUIVRE) 19 May 1964 see the whole document ---	10,39, 55,58
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 331 (M-533)(2387) 11 November 1986 & JP,A,61 135 461 ( KAWASAKI STEEL CORP. ) 23 June 1986 see abstract --- -/-	10,39, 55,58
<p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
18 AUGUST 1993		31. 08. 93
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		LIPPENS M.H.

PCT/US 93/02924

International Application No

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 381 (M-547)(2438) 19 December 1986 & JP.A,61 172 655 ( KAWASAKI STEEL CORP. ) 4 August 1986 see abstract ---	10,39, 55,58
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 235 (M-415)(1958) 21 September 1985 & JP.A,60 92 052 ( MITSUBISHI JUKOGYO K.K. ) 23 May 1985 see abstract ---	10,39, 55,58
Y	GB,A,1 289 678 (GLACIER METAL COMPANY) 20 September 1972 see the whole document ---	10
A	GB,A,2 033 794 (ALCAN RESEARCH AND DEVELOPMENT LTD.) 29 May 1980 see the whole document ---	10,39
A	US,A,4 146 163 (ANDERSON ET AL.) 27 March 1979 see the whole document ---	1,13,16
A	US,A,4 146 164 (ANDERSON ET AL.) 27 March 1979 see the whole document ---	1,13,16
A	US,A,4 098 957 (VERNAM ET AL.) 4 July 1978 see the whole document -----	1,13,16

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

US 9302924  
SA 73535

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 18/08/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2639361	25-05-90	DE-A, C 3938234 WO-A- 9005603 GB-A, B 2225740	31-05-90 31-05-90 13-06-90
FR-A-1364758		None	
GB-A-1289678	20-09-72	None	
GB-A-2033794	29-05-80	EP-A, B 0010936 US-A- 4356618	14-05-80 02-11-82
US-A-4146163	27-03-79	AU-B- 515505 AU-A- 4104178 CA-A- 1084661 DE-A, C 2848653 FR-A- 2415002 GB-A, B 2007547 JP-A- 54099762	09-04-81 01-05-80 02-09-80 10-05-79 17-08-79 23-05-79 06-08-79
US-A-4146164	27-03-79	AU-B- 519112 AU-A- 4136278 CA-A- 1085110 DE-A- 2848652 FR-A, B 2408454 GB-A, B 2011467 JP-A- 54099761	05-11-81 17-05-79 09-09-80 10-05-79 08-06-79 11-07-79 06-08-79
US-A-4098957	04-07-78	DE-A, B 2850979 GB-A, B 2008460 JP-C- 1085171 JP-A- 54084846 JP-B- 56022440 US-A- 4161553	31-05-79 06-06-79 25-02-82 06-07-79 25-05-81 17-07-79

EX-0 FORM PCT/79

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/83

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 2 2 C 21/00		9269-4K	C 2 2 C 21/00	J
		9269-4K		L

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA

(72)発明者 バチョウスキー, ロナルド  
アメリカ合衆国 15069 ペンシルバニア州アルコア センター, テクニカル ドライブ 100, アルコア テクニカル センター 気付

(72)発明者 バウマン, スチーブン エフ.  
アメリカ合衆国 15069 ペンシルバニア州アルコア センター, テクニカル ドライブ 100, アルコア テクニカル センター 気付

(72)発明者 カークネル, ロバート エイ.  
アメリカ合衆国 15069 ペンシルバニア州アルコア センター, テクニカル ドライブ 100, アルコア テクニカル センター 気付

(72)発明者 カーキン, ジェラルド イー.  
アメリカ合衆国 15069 ペンシルバニア州アルコア センター, テクニカル ドライブ 100, アルコア テクニカル センター 気付

(72)発明者 クレメンツ, ドナルド ジェイ.  
アメリカ合衆国 15069 ペンシルバニア州アルコア センター, テクニカル ドライブ 100, アルコア テクニカル センター 気付

(72)発明者 ガンケル, ロナルド ダブリュ.  
アメリカ合衆国 15069 ペンシルバニア州アルコア センター, テクニカル ドライブ 100, アルコア テクニカル センター 気付

(72)発明者 ホフマン, ウィリアム エイチ.  
アメリカ合衆国 17042 ペンシルバニア州レバノン, ステイト ドライブ 300, アルコア レバノン ワークス 気付



- (72)発明者 マッキニー, ラリー ジー.  
アメリカ合衆国 17042 ペンシルバニア  
州レバノン, ステイト ドライブ 300,  
アルコア レバノン ワークス 気付
- (72)発明者 バジャースキー, エイ. ビクター  
アメリカ合衆国 15069 ペンシルバニア  
州アルコア センター, テクニカル ドラ  
イブ 100, アルコア テクニカル セン  
ター 気付
- (72)発明者 バルコ, ジョン ビー.  
アメリカ合衆国 17042 ペンシルバニア  
州レバノン, ステイト ドライブ 300,  
アルコア レバノン ワークス 気付
- (72)発明者 バトリック, エドワード ビー.  
アメリカ合衆国 15069 ペンシルバニア  
州アルコア センター, テクニカル ドラ  
イブ 100, アルコア テクニカル セン  
ター 気付
- (72)発明者 レネキャンブ, スチーブン ジェイ.  
アメリカ合衆国 15069 ペンシルバニア  
州アルコア センター, テクニカル ドラ  
イブ 100, アルコア テクニカル セン  
ター 気付
- (72)発明者 スケブル, フィリップ シー.  
アメリカ合衆国 28009 ノースカロライ  
ナ州 スタンリー カウンティ, バディ  
ン, ビー. オー. ボックス 576, アルコ  
ア バディン ワークス 気付
- (72)発明者 シャーキンズ, ウィリアム アール.  
アメリカ合衆国 15032 ペンシルバニア  
州カーティスビル, ボックス 35
- (72)発明者 スウィゴン, フランク ビー.  
アメリカ合衆国 15069 ペンシルバニア  
州アルコア センター, テクニカル ドラ  
イブ 100, アルコア テクニカル セン  
ター 気付
- (72)発明者 トラックナー, ウィリアム ジー.  
アメリカ合衆国 15069 ペンシルバニア  
州アルコア センター, テクニカル ドラ  
イブ 100, アルコア テクニカル セン  
ター 気付

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成12年9月12日(2000.9.12)

【公表番号】特表平8-509265

【公表日】平成8年10月1日(1996.10.1)

【年通号数】

【出願番号】特願平6-514108

【国際特許分類第7版】

C22C 21/00

B22D 11/00

B23K 20/00 360

B32B 15/01

C22C 21/00

【FI】

C22C 21/00 E

B22D 11/00 N

B23K 20/00 360 B

360 J

B32B 15/01 F

C22C 21/00 J

L

手 続 補 正 書

平成12年3月30日

特許庁長官様

1. 事件の表示

平成6年特許願第514108号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 アルミナム カンペニー オブ アメリカ

3. 代 理 人

居 所 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

建 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1

電 話 (3211) 3651 (代 表)

氏 名 (6669) 佐 野 孝 告

4. 補正により減少する請求項の数

0

5. 補正対象書類名

明細書  
請求の範囲

6. 補正対象項目名

明細書  
請求の範囲

7. 補正の内容

図紙のとおり

1. 請求の範囲を別紙のとおり補正する。

2. 明細書を次のとおり補正する。

(1) 明細書第4頁第28行の「粒子」を『粒子即ち粒』に補正する。

(2) 明細書第6頁第11行の「2次微粒子」を『2次微粒子即ち2次微の粒』に補正する。

(3) 明細書第13頁第12行の「固相および液相膜皮」を『固相および液相膜皮即ち固相膜および液相膜皮』に補正する。

(4) 明細書第14頁第6行の「固相」および「液相」をそれぞれ『固相膜皮』および『液相膜皮』に補正する。

説 明 の 概 要

1. 本発明は、ロール製法で製造されたクラッドシート製品であって、  
溶融アルミニウム合金の第一の層をロール製造することにより製造される  
心材を有し、該溶融アルミニウム合金は、該心材を保護するロールの中心線よ  
り約で張出し、該心材は該張出し部分で露出をしない。  
該クラッドシート製品は更に、該心材の少なくとも一つの表面に接合された  
クラッド即ちライナーを有し、  
該心材と該クラッドとの間の接合は、ロール製造段階での少なくとも2%の  
厚さの圧縮によるクラッド製材の熱間加工により及びクラッド製材の熱間加工  
後の少なくとも5%の該クラッドの張出しにより、定められる該クラッドシート  
製品。
2. クラッドは、心材の同相組織よりも低い同相組織を有する、請求項1  
のクラッドシート製品。
3. 心材は、最も真可能なアルミニウム合金を有する、請求項1のクラッド  
シート製品。
4. クラッドと心材との間にバリウム層が配置されている、請求項1のクラッ  
ドシート製品。
5. 該張出しが、クラッドと心材との間に配置されている、請求項1のクラッ  
ドシート製品。
6. クラッド即ちライナーを心材に接合した後に、クラッドシート製品は冷  
加工で張出しを張出されている、請求項1のクラッドシート製品。
7. クラッド即ちライナーは、アルミニウム合金を有する、請求項1の  
クラッドシート製品。
8. 心材は、非熱処理のアルミニウム合金を有する、請求項1のクラッドシ  
ート製品。
9. クラッド合金はシリコンを含有し、且つ心材合金はマンガンを含有する、  
請求項1のクラッドシート製品。
10. 心材合金は、約0.5から約2.2%の範囲のマンガンを含有する、請  
求項1のクラッドシート製品。

11. 心材合金は、約0.5から約1.3、0%の範囲のシリコンを含有する、請求  
項1のクラッドシート製品。
12. 心材中の2次相の金属間化合物の大部分は $2\mu m^2$ 未満の面積を有す  
る、請求項1のクラッドシート製品。
13. クラッドは、クラッドシート製品の熱間加工の間に、10〜60%の厚  
さの圧縮を受ける、請求項1のクラッドシート製品。
14. クラッド即ちライナーのシートは、ロール上の該熱間処理5度よりも  
大きな温度範囲でロールとのかみあいによって張出される、請求項1のクラッドシ  
ート製品。
15. 心材は、 $2\mu m^2$ よりも大きな面積の金属間化合物をほとんど有さ  
ず、且つロール張出し以外で製造された心材に比較してより小さな面積の金属  
間化合物を多く含む、請求項1のクラッドシート製品。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**